



UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

## **TESIS DOCTORAL**

# **“Materiales cerámicos basados en titanatos de estroncio como ánodos SOFC”**

**Autora:**

**María Gálvez Sánchez**

**Directores:**

**Dr. Jesús Canales Vázquez**

**Dr. Juan Carlos Ruiz Morales**

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E  
INGENIERÍA QUÍMICA**

**PARTE III**

Leganés, julio de 2015



## **TESIS DOCTORAL**

# **“Materiales cerámicos basados en titanatos de estroncio como ánodos SOFC”**

Autora:           María Gálvez Sánchez

Directores:   Jesús Canales Vázquez  
                  Juan Carlos Ruiz Morales

Firma del Tribunal Calificador:

Presidente:   (Nombre y apellidos)

Vocal:       (Nombre y apellidos)

Vocal:       (Nombre y apellidos)

Vocal:       (Nombre y apellidos)

Secretario:   (Nombre y apellidos)

Firma

Calificación:

Leganés,       de julio de 2015





# **CAPÍTULO 5: CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA**



El presente capítulo de tesis comprende la caracterización eléctrica y electroquímica realizada a los diferentes cerámicos sintetizados. En primer lugar, para determinar la naturaleza conductora del material en estudio se procede a la medición de la conductividad en función de dos parámetros: por un lado la temperatura, y en otro experimento a 900°C, en función de la presión parcial de oxígeno ( $pO_2$ ).

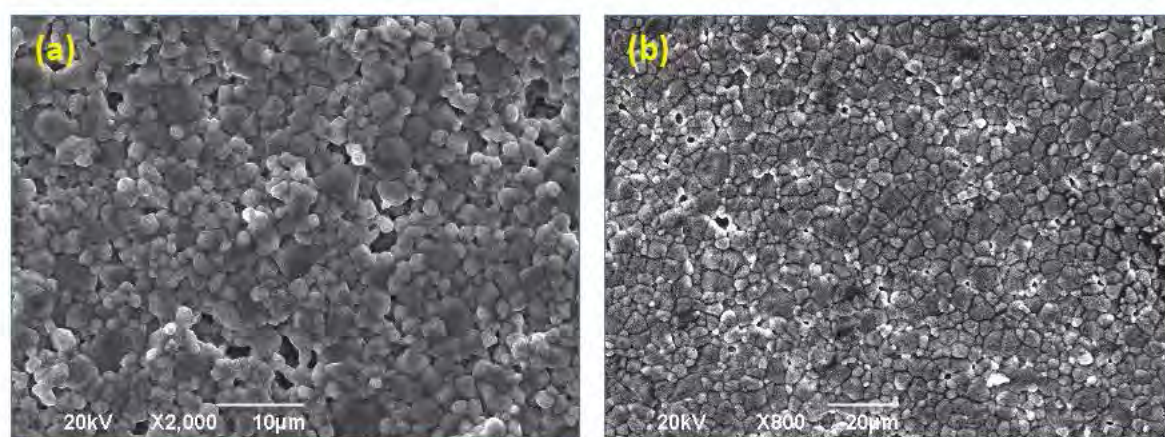
Previa caracterización electroquímica, se determina la compatibilidad química en la mezcla SLT-YSZ por XRD. Con la técnica SEM se evalúa la adherencia electrodo-electrolito y la microestructura de los electrodos en función del porcentaje en peso del composite (SLT+YSZ) y el aglomerante utilizado para la deposición. A continuación le siguen diversos estudios de impedancia (CIS) de celdas simétricas en atmósferas oxidantes y reductoras a varias temperaturas (900-800°C).

Para finalizar, se selecciona el material con mejor prestación de cada familia y se realizan medidas de OCV y de impedancia en celdas completas.

### 5.1 Medidas de conductividad ( $\sigma$ ) en función de la temperatura (T)

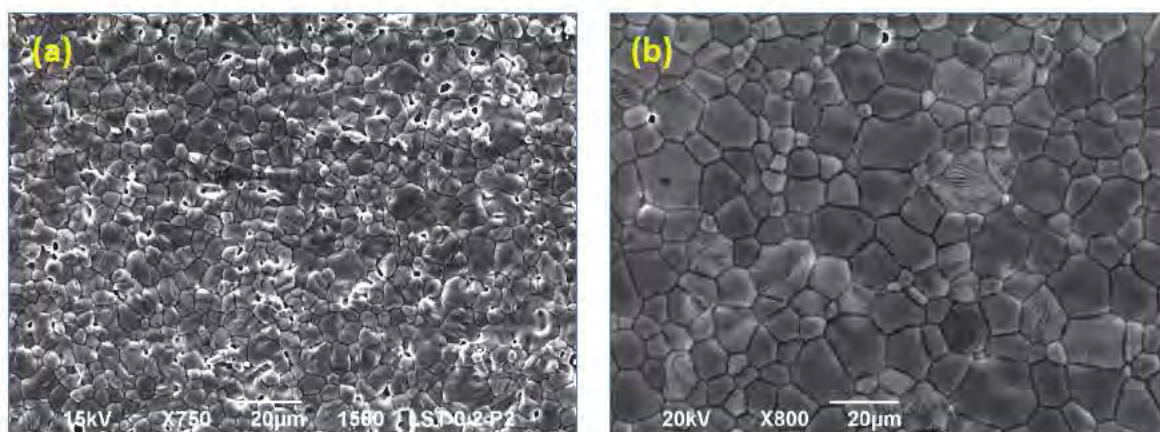
Las medidas de espectroscopía de impedancia compleja (CIS) para determinar la conductividad en aire estático en función de la temperatura, se realizan sobre discos densos en el intervalo térmico 900-200°C. Se requieren muestras muy compactas, con una porosidad inferior al 10%; de esta manera se facilita la medida y la consiguiente lectura de datos. La densidad relativa de los discos medidos relaciona el valor experimental (calculado mediante las dimensiones y la masa de la muestra sólida) y el máximo teórico (obtenida a través de los datos de difracción de rayos X); todas las muestras cumplen la condición de alta densidad (>92%).

Un estudio morfológico superficial mediante SEM corrobora la elevada compacidad obtenida en cada muestra y, por tanto, la calidad óptima para la caracterización eléctrica. Las micrografías contenidas en las *Figs. 5.1-5.4* revelan granos con formas poligonales de diferentes tamaños. En ambos casos, las imágenes enseñan una distribución granular no homogénea trimodal (bimodal en el caso de las fases estequiométricas de menor sustitución,  $x=0$  y 0,10).



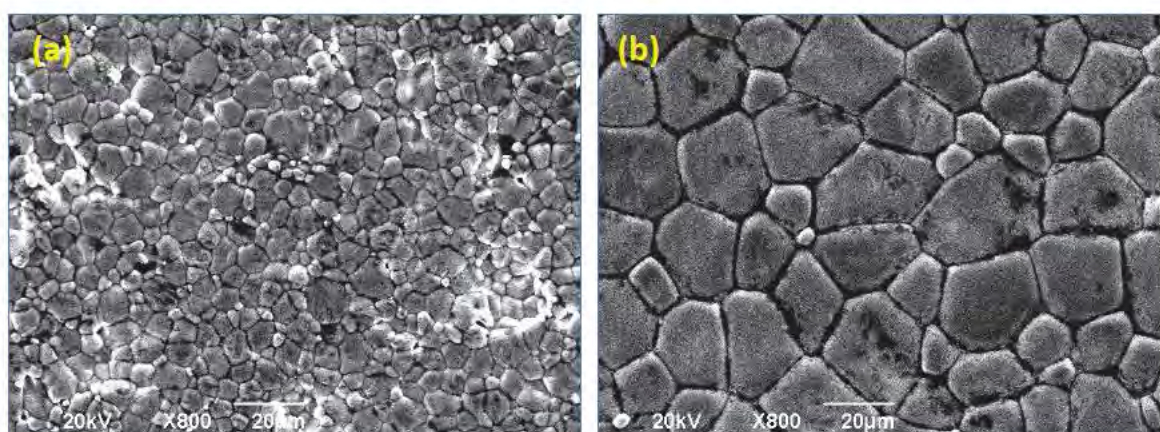
**Fig. 5.1.** Micrografías de los discos correspondientes a las fases: (a)  $\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$ . (b)  $\text{Sr}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . La imagen del  $\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$  es a mayores aumentos para facilitar la visualización del tamaño de grano.





**Fig. 5.2.** Micrografías de los discos correspondientes a las fases: (a)  $\text{Sr}_{0,80}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ , (b)  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .

Si el estudio se realiza por familias, se puede indicar que, ante un mismo programa térmico de síntesis-sinterización, el diámetro medio del grano aumenta con la concentración del lantánido. Si se comparan los sistemas, hay que señalar que, siguiendo el mismo procedimiento de síntesis y seleccionando una menor temperatura, las magnitudes encontradas en la serie deficiente en A,  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$ , son considerablemente mayores. Este resultado se explica por la presencia de vacantes; la existencia de huecos favorece la difusión de los elementos a través del cristal <sup>[143]</sup>.



**Fig. 5.3.** Micrografías de los discos correspondientes a los óxidos: (a)  $\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ , (b)  $\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .



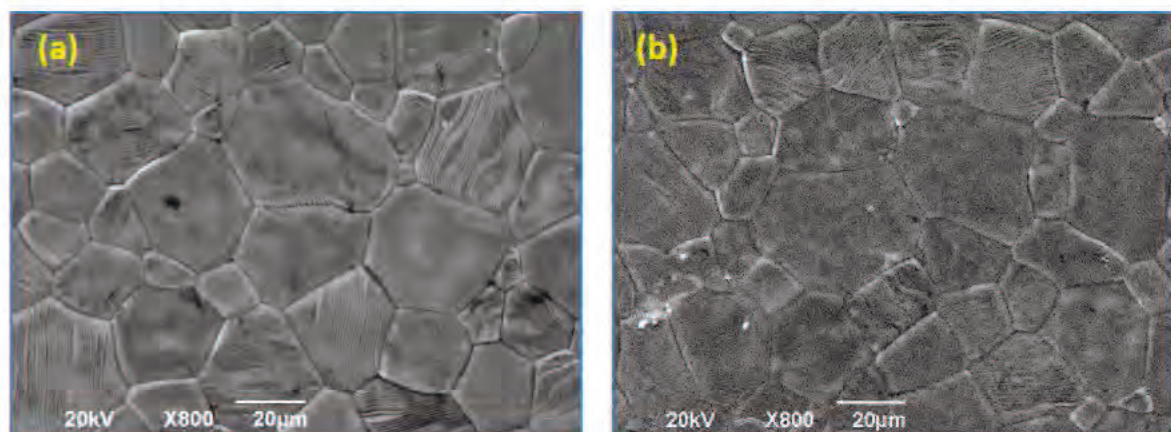


Fig. 5.4. Micrográficas de los discos correspondientes a los óxidos: (a)  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y (b)  $\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .

En las siguientes gráficas (Figs. 5.5-5.6) se pueden consultar los diferentes tamaños de grano obtenidos por el método de intercepción y el porcentaje calculado para cada uno de ellos.

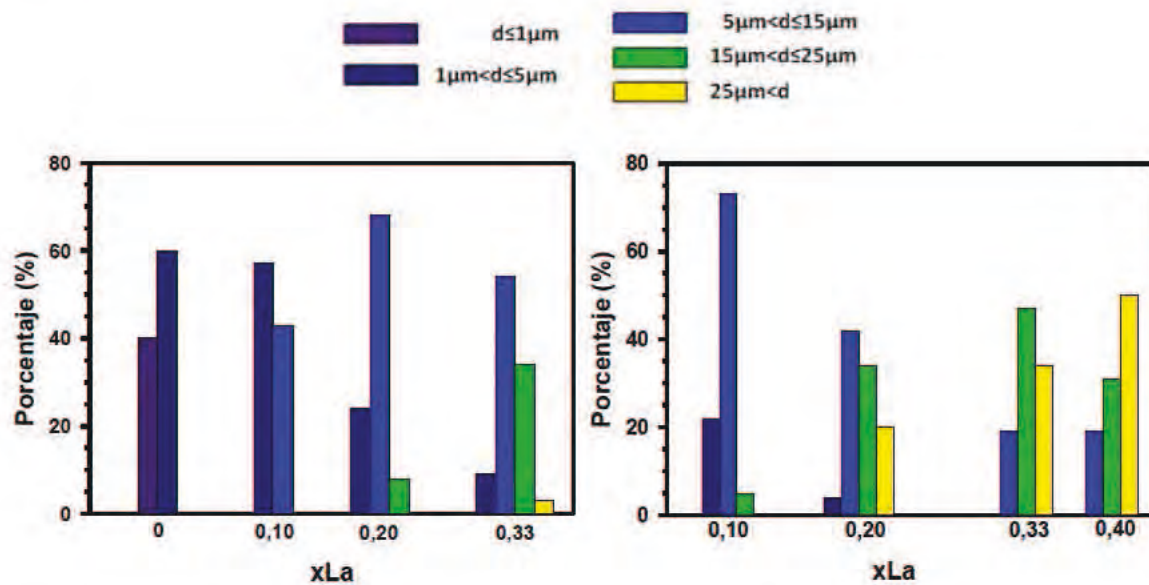


Fig. 5.5. Diámetros de grano medio y porcentajes de cada tamaño, calculados mediante el método de intercepción, de los discos analizados pertenecientes a la familia: (Izquierda)  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0$ ; 0,10; 0,20 y 0,33). (Derecha)  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0,10$ ; 0,20; 0,33 y 0,40).

Las conductividades obtenidas en aire estático se representan en la Fig. 5.6; su dependencia con la temperatura sigue un comportamiento lineal de tipo Arrhenius. Un incremento de la conductividad al aumenta la temperatura indica que los óxidos investigados se comportan como materiales semiconductores en condiciones oxidantes. Esto coincide con lo publicado por Mogensen y colaboradores para la serie estequiométrica <sup>[164]</sup>. Debe resaltarse que en la bibliografía consultada se han encontrado referencias en las que se señala que en condiciones reductoras la conductividad de ambas series cambia a tipo metálico <sup>[162,172]</sup>. Esto se puede explicar por el incremento en la concentración de Ti(III). La interacción entre cationes  $Ti^{3+}(d^1)$  favorece la formación de una banda de conducción parcialmente ocupada y por consiguiente aumenta el carácter metálico del material.

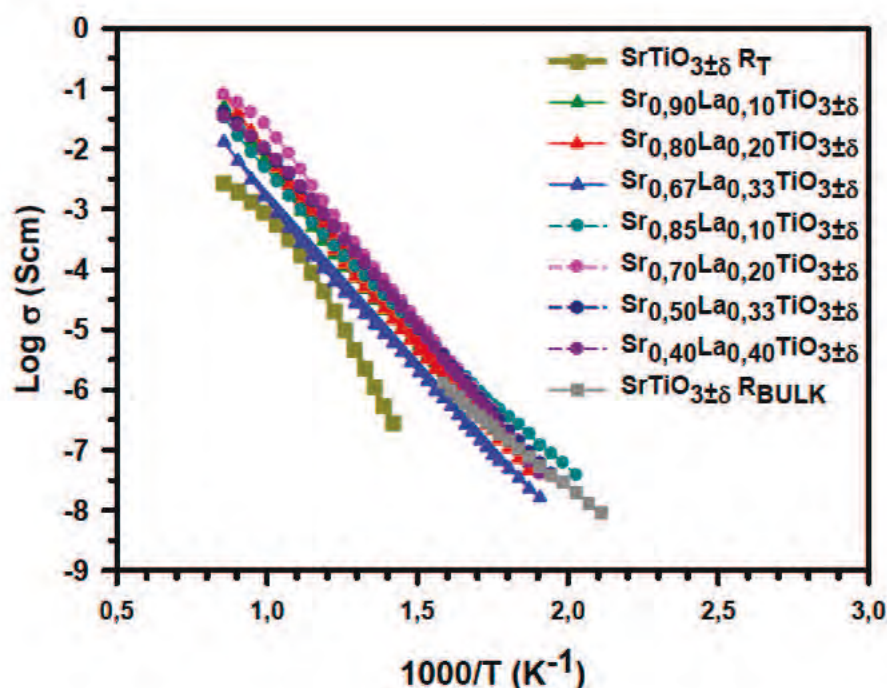


Fig. 5.6.  $\text{Log}(\sigma)$  frente a  $1000/T$  medido para los cerámicos  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0; 0,10; 0,20; 0,33$  y (sólo en el sistema deficiente)  $0,40$ ).

Se puede observar también, que a cada temperatura se produce una notable mejora de la conductividad en los titanatos con La respecto al  $\text{SrTiO}_3$ ; a  $900^\circ\text{C}$  la máxima

diferencia entre las magnitudes logradas es desde  $0,003\text{Scm}^{-1}$  ( $\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$ ) hasta  $0,08\text{Scm}^{-1}$  ( $\text{Sr}_{0,80}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y  $\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ ). En todos los casos se observan valores modestos de conductividad, muy por debajo de los  $10\text{Scm}^{-1}$  que permitirían plantear estas fases como posible cátodo SOFC.

La única muestra en la que se ha podido diferenciar experimentalmente entre las dos contribuciones de la conductividad (interior y límite de grano), aunque no en todo el rango térmico, es en el  $\text{SrTiO}_3$ . A bajas temperaturas prevalece la respuesta del interior de grano (bulk); sin embargo, a temperaturas más elevadas, la conductividad total es dominada por la del límite de grano. En el resto de fases estudiadas no es posible discernir las dos contribuciones mediante el análisis con circuitos equivalentes a ninguna de las temperaturas medidas.

Igualmente, en la única composición en la que se observa una importante variación en la pendiente correspondiente a la conductividad total es en el titanato de estroncio. Se distinguen dos tramos: de alta e intermedia temperatura. Las  $E_a$  asociadas indican que existe una mayor dependencia (con T) en los procesos de conducción cuando se trabaja en condiciones energéticas intermedias.

#### Familia $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$

Analizando la progresión de los datos en las fases estequiométricas (*Fig. 5.7*), se aprecia que no siguen una tendencia bien definida en función de la [La]; se podría esperar un incremento de la conductividad en aquellas composiciones con mayor contenido del lantánido. Como se puede observar se impone un límite en la sustitución (entre los valores  $0,20 \leq x \leq 0,33$ ) para mejorar el transporte eléctrico en aire. De hecho, estudios previos en el sistema  $\text{La}_{n-4}\text{Sr}_n\text{Ti}_n\text{O}_{n+2}$ , para  $n < 12$ , muestra que la conductividad, cuando los defectos locales ricos en oxígeno se ordenan para dar lugar a láminas/bloques de perovskita, cae 3-4 órdenes de magnitud. A altas temperaturas, se percibe un ligero incremento de la conductividad en titanatos con un 20% de sustitución. Por el contrario,



son las especies con  $x=0,10$  las que presentan mejor conducción en el rango intermedio de temperaturas. Esto sugiere que la presencia de La favorece la respuesta en sistemas que trabajan bajo condiciones térmicas superiores a los  $420^{\circ}\text{C}$  (aunque como se indicó anteriormente, hasta un valor máximo). Se debe señalar que, en todos los casos, los valores de conductividad alcanzados en ambas fases son bastantes similares.

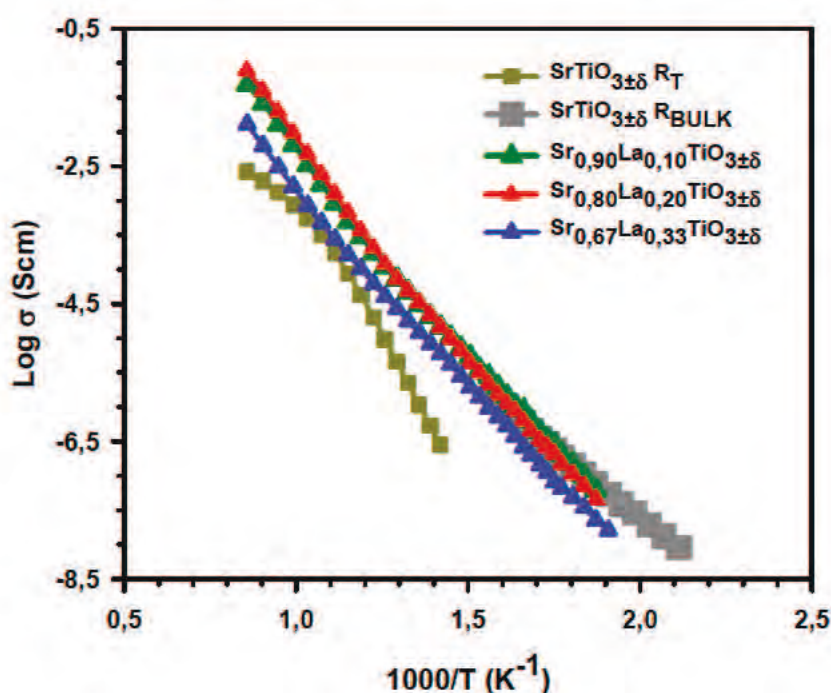


Fig. 5.7.  $\text{Log}(\sigma)$  frente a  $1000/T$  medido para los cerámicos  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0; 0,10; 0,20$  y  $0,33$ ).

En la siguiente *Tabla 5.1* se pueden consultar las  $E_a$  calculadas. Para la fase con  $x=0$ , si se extrapolan los puntos hasta alcanzar las temperaturas más bajas ( $200^{\circ}\text{C}$ ), como es de esperar, la conductividad del material ( $\sigma_{\text{bulk}}$ ) y su correspondiente  $E_a$  mejoran considerablemente a las obtenidas para  $\sigma_T$ .

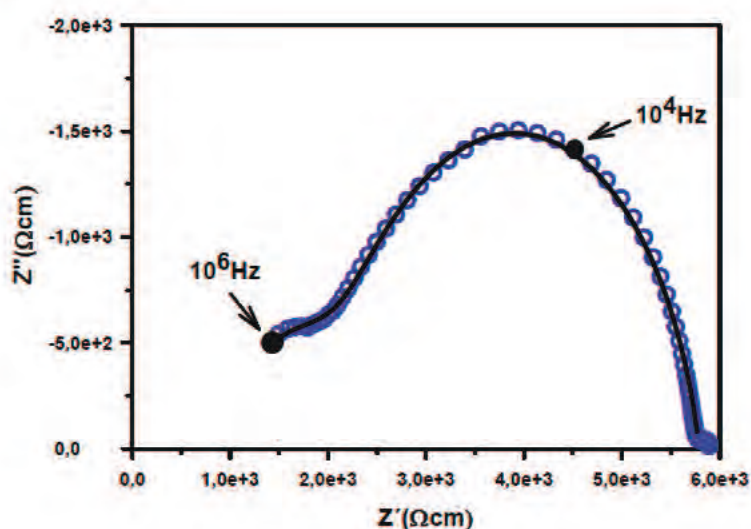
Las magnitudes obtenidas en los titanatos sustituidos son muy parecidas. Los valores se sitúan entre el  $1,1\text{-}1,2\text{eV}$ . Similares energías se han encontrado en trabajos de investigación sobre titanatos de Sr y La con fórmulas del tipo  $\text{La}_4\text{Sr}_{n-4}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$  ( $n=5, 6, 8$  y  $12$ )<sup>[167,184]</sup>, y en la bibliografía consultada sobre el mismo sistema ( $1,16\text{eV}$ )<sup>[164]</sup>.

**Tabla 5.1.** Energía de activación de las muestras  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0; 0,10; 0,20$  y  $0,33$ ).

Fase	$E_a$ (eV)	Intervalo T (°C)	FASE	$E_a$ (eV)	Intervalo T (°C)
$\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$ $R_T$ (altas T)	0,83	900-660	$\text{Sr}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	1,13	900-270
$\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$ $R_T$ (T intermedias)	1,82	625-430	$\text{Sr}_{0,80}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	1,21	900-270
$\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$ (Bulk)	0,81	360-200	$\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	1,11	900-260

A continuación se presentan una selección de diagramas de Nyquist que pretenden mostrar el comportamiento general a altas e intermedias temperaturas. En las *Figs. 5.8-5.9* están contenidos los correspondientes al óxido con  $x=0$  y su circuito equivalente.

En la primera representación se hace notar que los límites instrumentales no permiten discriminar la resistencia intrínseca del material bajo las condiciones térmicas más agresivas; el límite se sitúa a  $540^\circ\text{C}$ . En cambio, en el segundo gráfico (*Fig. 5.9*) se determina claramente ambas contribuciones: interior de grano (a mayores frecuencias) y frontera de grano. Los circuitos equivalentes generados tras los ajustes realizados están contenidos en la *Tabla 5.2*.

**Fig. 5.8.** Diagrama de Nyquist del  $\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$  a  $625^\circ\text{C}$  con su respectivo circuito equivalente.



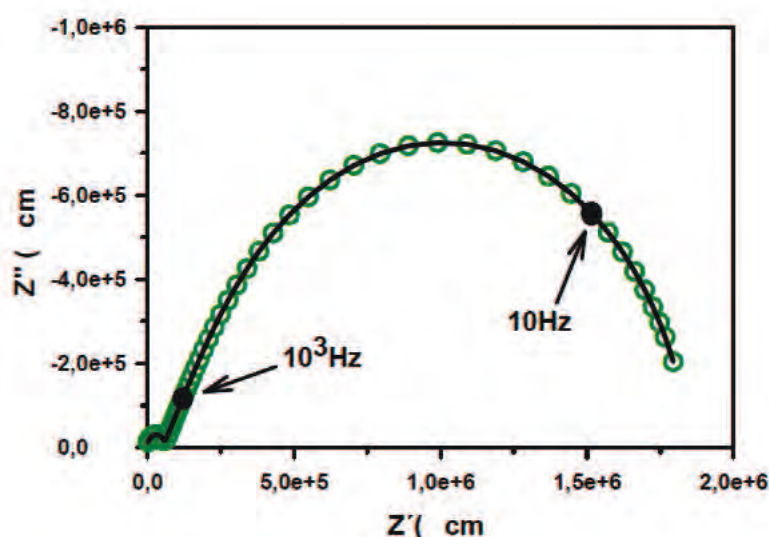

 Fig. 5.9. Diagrama de Nyquist del  $\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$  a  $430^\circ\text{C}$  con su respectivo circuito equivalente.

 Tabla 5.2. Circuitos equivalentes obtenidos tras la caracterización eléctrica del  $\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$ .

Intervalo térmico (°C)	R <sub>1</sub> CPE <sub>1</sub>	(Fcm <sup>-1</sup> )	(Fcm <sup>-1</sup> )	(Fcm <sup>-1</sup> )
900-780	R <sub>1</sub> -R <sub>2</sub> CPE <sub>2</sub>	10 <sup>-10</sup> -10 <sup>-8</sup>	—	
740-600	R <sub>1</sub> -R <sub>2</sub> CPE <sub>2</sub> - R <sub>3</sub> CPE <sub>3</sub>	10 <sup>-10</sup>	10 <sup>-8</sup>	—
570-430	R <sub>1</sub> -R <sub>2</sub> CPE <sub>2</sub> -R <sub>3</sub> CPE <sub>3</sub> -R <sub>4</sub> CPE <sub>4</sub>	10 <sup>-12</sup>		10 <sup>-9</sup>
420-200	R <sub>1</sub> -R <sub>2</sub> CPE <sub>2</sub>		—	

Para las fórmulas con  $x=0,10$ ;  $0,20$  y  $0,33$ , los diagramas de Nyquist obtenidos se caracterizan por presentar un único arco de gran amplitud que se corresponde con varias combinaciones  $R_1\text{CPE}_1$ . Tras los valores de capacidad calculados en los ajustes a circuitos equivalentes, se determina que la conductividad total está dominada por la contribución del límite de grano. Como se puede ver en la *Tabla 5.3*, todas las magnitudes obtenidas se corresponden con procesos característicos de fronteras de grano ( $10^{-8}\text{-}10^{-11}\text{ Fcm}^{-1}$ ).

A continuación, se representan los diagramas obtenidos a  $900$ ,  $625$ ,  $520$  y  $430^\circ\text{C}$  para el titanato  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  (*Figs. 5.10-5.11*). Como se comentó anteriormente, no se puede discernir la contribución correspondiente al interior de grano a ninguna de las temperaturas medidas.

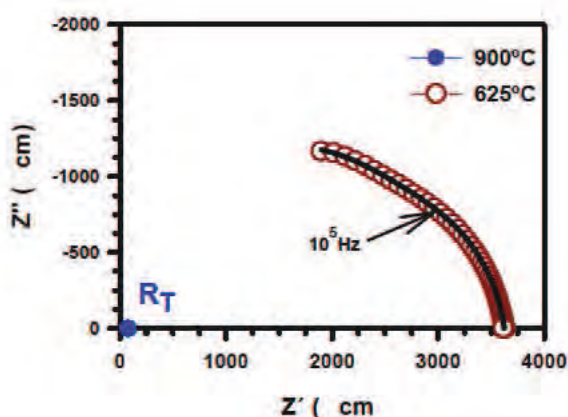


Fig. 5.10. Diagramas de Nyquist del  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  a  $900^\circ$  (en azul marino) y  $625^\circ\text{C}$  (en marrón) con su respectivo circuito equivalente.

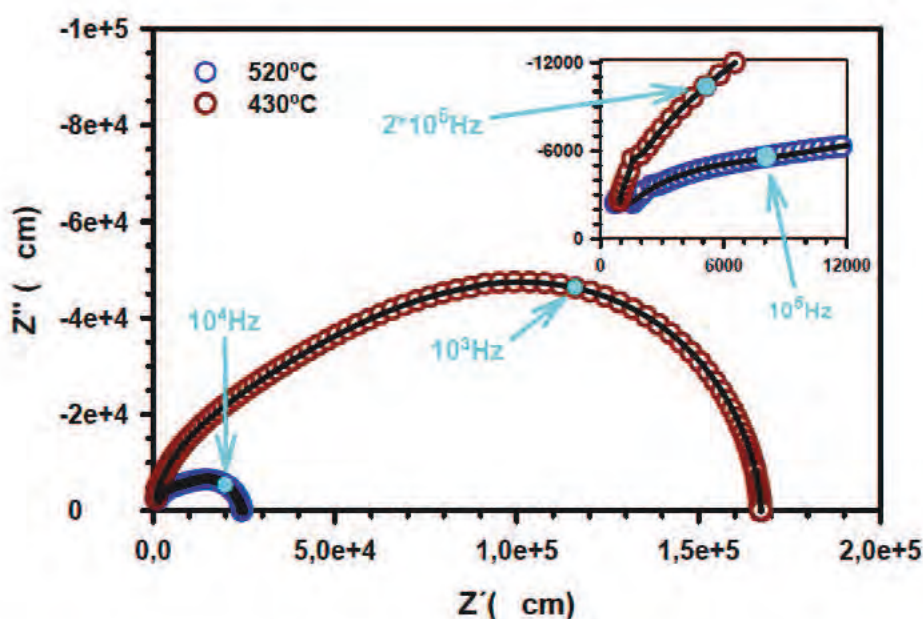


Fig. 5.11. Diagramas de Nyquist del  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  a  $520^\circ$  (en azul marino) y  $430^\circ\text{C}$  (en marrón), ambos con sus respectivos circuitos equivalentes. Arriba a la derecha se amplía el rango de altas frecuencias.

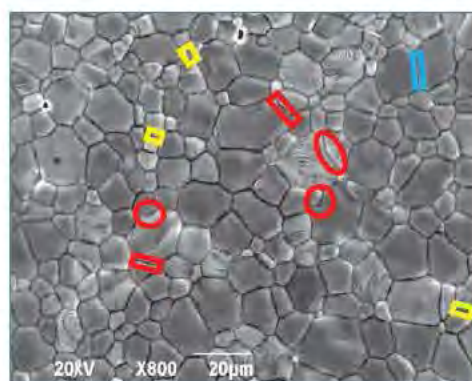
Los diferentes circuitos equivalentes que permiten estudiar los cerámicos,  $\text{Sr}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ ,  $\text{Sr}_{0,80}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ , se recogen en la *Tabla 5.3*. El ajuste a varias combinaciones  $R_i\text{CPE}_i$  se explica por los distintos tipos de contactos que pueden producirse entre las diferentes fronteras de grano. En la *Fig. 5.12* se señalan las diferentes



posibilidades: entre granos de gran tamaño (rectángulo azul), entre granos de pequeñas dimensiones (rectángulos amarillos) y el contacto entre un límite de grano grande y otro pequeño (rectángulos rojos). La mayoría de las conexiones son lineales, pero no se descartan contactos con forma angular (marcados en círculos/elipses rojas).

**Tabla 5.3.** Circuitos equivalentes obtenidos tras la caracterización eléctrica de las fases  $\text{Sr}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ ,  $\text{Sr}_{0,80}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .

Fase	T (°C)	R <sub>i</sub> CPE <sub>i</sub>	(Fcm <sup>-1</sup> )	(Fcm <sup>-1</sup> )	(Fcm <sup>-1</sup> )
Sr <sub>0,90</sub> La <sub>0,10</sub> TiO <sub>3±δ</sub>	900-830	R <sub>T</sub>	—		
	780-340	R <sub>1</sub> -R <sub>2</sub> CPE <sub>2</sub> - R <sub>3</sub> CPE <sub>3</sub>	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-8</sup>	—
	330-260	R <sub>1</sub> -R <sub>2</sub> CPE <sub>2</sub> -R <sub>3</sub> CPE <sub>3</sub> -R <sub>4</sub> CPE <sub>4</sub>	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-9</sup> -10 <sup>-10</sup>
Sr <sub>0,80</sub> La <sub>0,20</sub> TiO <sub>3±δ</sub>	900-780	R <sub>T</sub>	—		
	740-660	R <sub>1</sub> -R <sub>2</sub> CPE <sub>2</sub>	10 <sup>-9</sup>	—	
	625-350	R <sub>1</sub> -R <sub>2</sub> CPE <sub>2</sub> -R <sub>3</sub> CPE <sub>3</sub>		10 <sup>-9</sup> -10 <sup>-8</sup>	—
	340-260	R <sub>1</sub> -R <sub>2</sub> CPE <sub>2</sub> -R <sub>3</sub> CPE <sub>3</sub> -R <sub>4</sub> CPE <sub>4</sub>	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-9</sup>	
Sr <sub>0,67</sub> La <sub>0,33</sub> TiO <sub>3±δ</sub>	900-830	R <sub>T</sub>	—		
	780-660	R <sub>1</sub> -R <sub>2</sub> CPE <sub>2</sub>	10 <sup>-10</sup>	—	
	625-460	R <sub>1</sub> -R <sub>2</sub> CPE <sub>2</sub> -R <sub>3</sub> CPE <sub>3</sub>	10 <sup>-9</sup>		—
	450-250	R <sub>1</sub> -R <sub>2</sub> CPE <sub>2</sub> -R <sub>3</sub> CPE <sub>3</sub> -R <sub>4</sub> CPE <sub>4</sub>	10 <sup>-9</sup> -10 <sup>-10</sup>	10 <sup>-10</sup>	10 <sup>-9</sup> -10 <sup>-10</sup>



**Fig. 5.12.** Micrografía del disco  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . En él se señalan diferentes contactos: (—) entre granos de gran tamaño, (—) entre granos pequeños y (—) entre grano grande-grano pequeño. (○/○) Contactos con forma angular.

### Familia $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$

Igual que sucede en la anterior familia, en la serie deficiente también se detecta un máximo de conductividad. De la Fig. 5.13 se deduce que para fórmulas que superan entre un 10-15% de vacantes en A, se observa que la conducción eléctrica empieza a caer (probablemente debido a la interacción entre electrones y vacantes). De igual forma, a bajas temperaturas ( $T < 330^\circ\text{C}$ ) se produce un mayor transporte en aquellas composiciones con menor contenido en La.

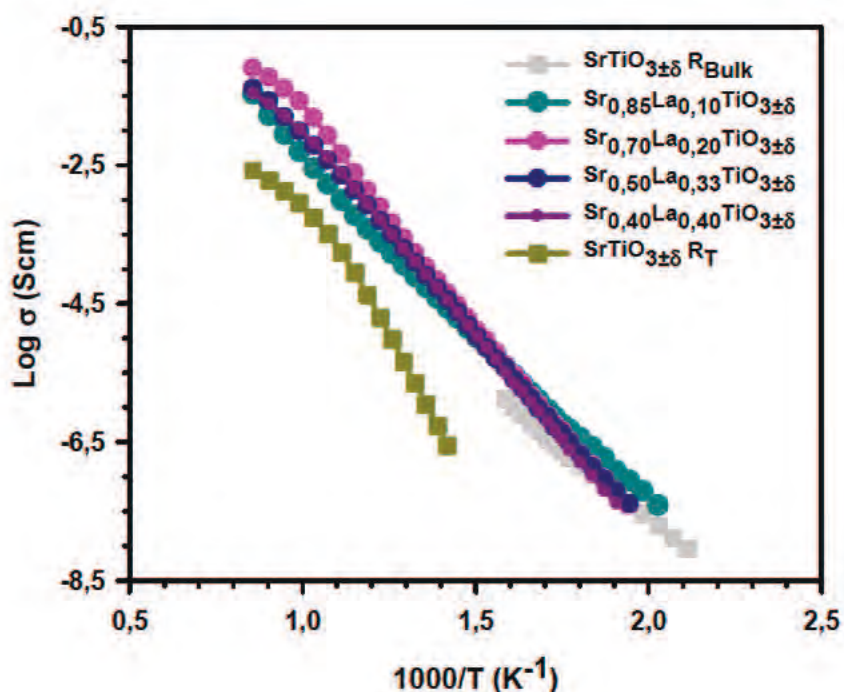


Fig. 5.13.  $\text{Log}(\sigma)$  frente a  $1000/T$  medido para los cerámicos  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ ).

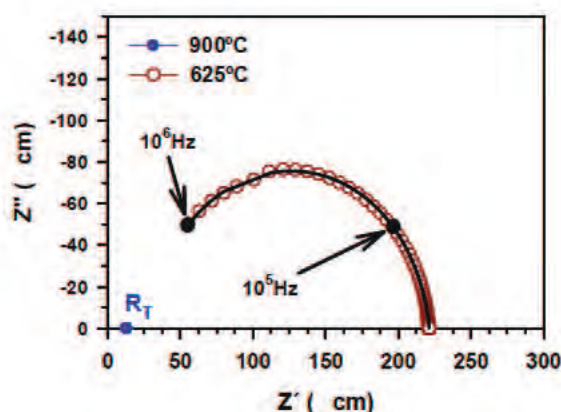
En este caso, las magnitudes calculadas para la  $E_a$  (contenidas en la Tabla 5.4) también son similares entre fases (lo que indica que la dependencia de las propiedades de transporte con la temperatura es independiente de la  $[\text{La}]$ ), y próximos a los obtenidos en el sistema estequiométrico.



**Tabla 5.4.** Energía de activación de las muestras  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0,10; 0,20; 0,33; 0,40$ ).

FASE	Ea (eV)	Intervalo T (°C)
$\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	1,00	900-220
$\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	1,21	900-240
$\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	1,14	900-240
$\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	1,16	900-250

Como se puede apreciar en los siguientes diagramas de Nyquist (contenidos en las Figs. 5.14-5.15) obtenidos a 900, 625, 520 y 430°C para el titanato con 20% de La, igual que sucede con la serie  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$ , la técnica no permite diferenciar entre las contribuciones del interior y la frontera de grano en todo el rango térmico de análisis.


**Fig. 5.14.** Gráficos de Nyquist del  $\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  a 900°C (en azul marino) y 625°C (en verde oscuro) con sus respectivos circuitos equivalentes.

Siguiendo las mismas pautas, se recogen en una tabla (Tabla 5.5) los diferentes circuitos a los que se ajustan los datos registrados para el sistema  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Como se indicó con anterioridad, esta familia tiene un comportamiento similar al sistema estudiado. A temperaturas inferiores a 480°C ( $x=0,20$  y  $0,33$ ) y 430°C ( $x=0,40$ ) el ajuste es más complejo, y se requieren un mayor número de elementos R-CPE; lo que da una idea de la heterogeneidad electroquímica de estas fases. De nuevo, los diferentes componentes  $R_i\text{CPE}_i$  se pueden relacionar con los distintos tipos de contactos entre los diferentes granos que componen la muestra.

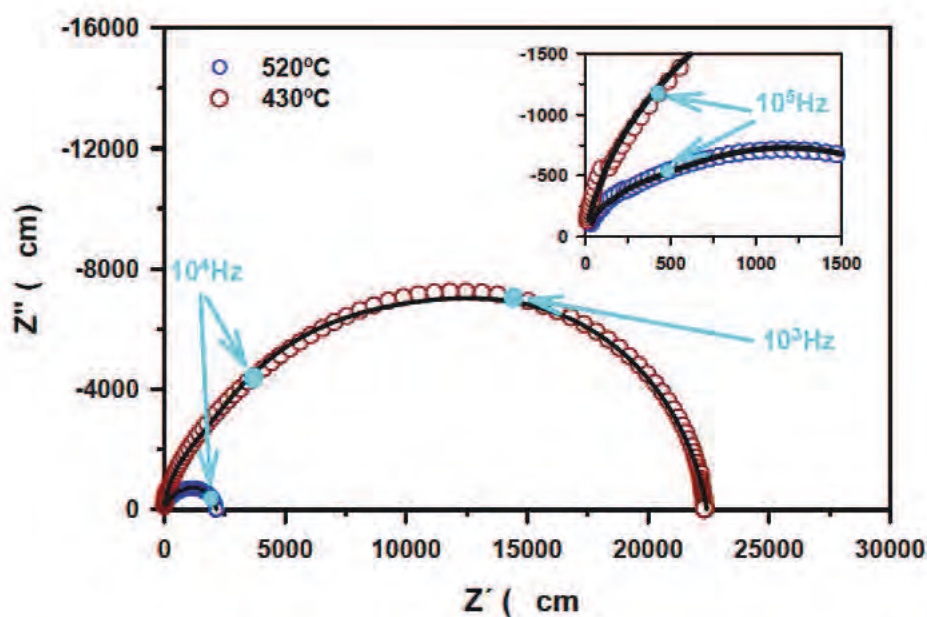


Fig. 5.15. Gráficos de Nyquist del  $\text{Sr}_{0.70}\text{La}_{0.20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  a 520°C (en azul marino) y 430°C (en verde oscuro) con sus respectivos circuitos equivalentes.

Tabla 5.5. Circuitos equivalentes obtenidos tras la caracterización eléctrica de las fases  $\text{Sr}_{0.85}\text{La}_{0.10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ ,  $\text{Sr}_{0.70}\text{La}_{0.20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ ,  $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{0.33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y  $\text{Sr}_{0.40}\text{La}_{0.40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .

Fase	T (°C)	$R_i\text{CPE}_i$	$(\text{Fcm}^{-1})$	$(\text{Fcm}^{-1})$	$(\text{Fcm}^{-1})$
$\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	900	$R_1\text{-}R_2\text{CPE}_2$	$10^{-9}$	—	
	830-220	$R_1\text{-}R_2\text{CPE}_2\text{-}R_3\text{CPE}_3$		$10^{-8}\text{-}10^{-9}$	—
$\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	900-740	$R_T$	—		
	690-660	$R_1\text{-}R_2\text{CPE}_2$	$10^{-9}$	—	
	625-500	$R_1\text{-}R_2\text{CPE}_2\text{-}R_3\text{CPE}_3$	$10^{-8}$	$10^{-9}$	—
	480-240	$R_1\text{-}R_2\text{CPE}_2\text{-}R_3\text{CPE}_3\text{-}R_4\text{CPE}_4$	$10^{-9}\text{-}10^{-8}$	$10^{-8}$	$10^{-9}$
$\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	900-830	$R_T$	—		
	780-740	$R_1\text{-}R_2\text{CPE}_2$	$10^{-9}$	—	
	700-500	$R_1\text{-}R_2\text{CPE}_2\text{-}R_3\text{CPE}_3$	$10^{-9}\text{-}10^{-8}$		—
	480-240	$R_1\text{-}R_2\text{CPE}_2\text{-}R_3\text{CPE}_3\text{-}R_4\text{CPE}_4$	$10^{-9}$		$10^{-8}$
$\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	900-830	$R_T$	—		
	780-625	$R_1\text{-}R_2\text{CPE}_2$	$10^{-9}$	—	
	600-445	$R_1\text{-}R_2\text{CPE}_2\text{-}R_3\text{CPE}_3$	$10^{-8}$	$10^{-9}$	—
	430-525	$R_1\text{-}R_2\text{CPE}_2\text{-}R_3\text{CPE}_3\text{-}R_4\text{CPE}_4$	$10^{-8}\text{-}10^{-9}$		$10^{-9}$



Tras la caracterización eléctrica en aire estático se deduce que el proceso limitante en el transporte eléctrico para discos densos (con densidades relativas superiores al 92%) de composición  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0; 0,10; 0,20; 0,33$  y (solo en el sistema deficiente en A)  $0,40$ ) sintetizados/sinterizados mediante el tradicional método cerámico, está dominado por la resistencia del límite de grano.

## 5.2 Medidas de conductividad ( $\sigma$ ) respecto la presión parcial de oxígeno ( $p\text{O}_2$ )

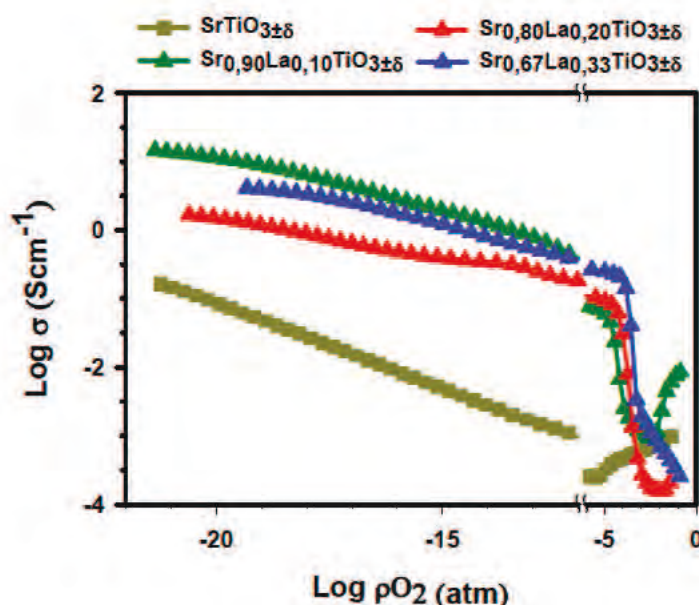
La determinación del tipo de conductividad a elevadas temperaturas en función de la atmósfera de trabajo permite clasificar a los materiales como conductores iónicos, eléctricos o electrónicos (mixtos) y determinar su posible aplicación como materiales electrolito, cátodo y/o ánodo.

### Familia $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$

Como es de esperar <sup>[162]</sup>, estos titanatos se caracterizan por ser conductores de tipo n prácticamente en todo el rango de  $p\text{O}_2$ . Todos los titanatos presentan el mismo perfil, un descenso de la conductividad desde condiciones fuertemente reductoras hasta atmósferas muy oxidantes. Ante pequeñas variaciones en la composición de la atmósfera de trabajo, los cambios producidos son mayores a altos valores de  $p\text{O}_2$  ( $10^{-5}$ - $10^{-2}$  atm aprox.).

Coincidiendo con los datos encontrados en la bibliografía sobre el  $\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$  <sup>[185-187]</sup>, la conducción del material en ambientes oxidantes parece sufrir una variación en la pendiente que indica que, bajo esas condiciones, la naturaleza conductora del óxido es de tipo p. En la Fig. 5.16 se puede observar que este cambio también se produce en algunas de las fases sustituidas, pero en este caso se requieren condiciones muy oxidantes ( $p\text{O}_2 > 10^{-2}$  atm); esta propiedad se acentúa en fases con menor contenido en La. Al

introducirse en la red mayor cantidad de dopante donador de electrones se favorece el carácter n, de tal manera que para sustituciones con  $0,20 < x < 0,33$  prevalece el número de portadores de carga negativos sobre el número de huecos (incluso en las condiciones más oxidantes).



**Fig. 5.16.** Conductividad frente a  $pO_2$  medido a  $900^\circ\text{C}$  para la familia  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  con  $x=0; 0,10; 0,20$  y  $0,33$ .

### Familia $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$

Un rápido análisis al gráfico correspondiente a la serie deficiente en A (Fig. 5.17), revela que en atmosfera reductora a altas temperaturas los cerámicos parecen comportarse como conductores iónicos (no se producen cambios en la conductividad al variar  $pO_2$ ). Sin embargo, un estudio exhaustivo de los valores revela una ligera pendiente negativa en condiciones fuertemente reductoras. Este resultado se puede explicar por la lenta cinética de oxidación debida al lento transporte de  $\text{O}^{2-}$  (igual que ocurre en los titanatos deficientes en A,  $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$  <sup>[172]</sup>).

Se debe tener en cuenta que los ensayos se llevan a cabo en discos de muestra con una porosidad igual o inferior al 20%. Para determinar la conductividad real en estos

sistemas, se propone repetir el ensayo con alguna de las fases sustituidas utilizando una bomba electroquímica que asegure que el sistema está en equilibrio, y confirmar la necesidad o no de estabilizaciones más largas tras comparar los resultados.

Igual que sucede en los óxidos estequiométricos, a altas  $pO_2$  (entre  $10^{-4}$  y  $10^{-2}$  atm), todos los titanatos presentan una clara y marcada naturaleza conductora de tipo n (que mejora con la sustitución). Según los datos experimentales, y coincidiendo con los encontrados en la bibliografía, estas fases se caracterizan por presentar una conductividad de tipo n<sup>[172,175]</sup>. En estos casos también se aprecia la transición hacia p en atmósferas fuertemente oxidantes que se pierde nuevamente para composiciones con valores en la sustitución comprendidos entre  $0,20 < x < 0,33$ .

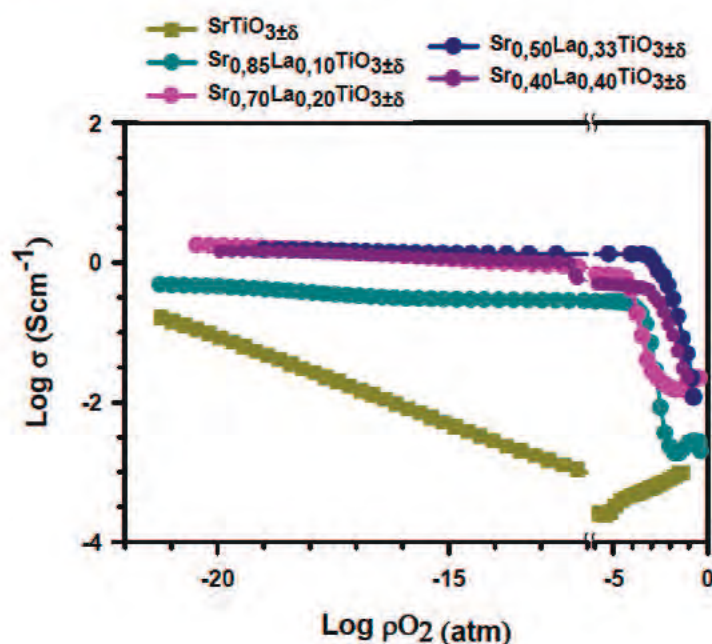


Fig. 5.17. Conductividad frente a  $pO_2$  medido a  $900^\circ\text{C}$  para la familia  $Sr_{1-(3x/2)}La_xTiO_{3\pm\delta}$  con  $x=0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ .

Si comparamos ambas familias, se distingue una mejora de la conductividad en la serie  $Sr_{1-(3x/2)}La_xTiO_{3\pm\delta}$  a altas  $pO_2$ ; sin embargo, es el efecto contrario el observado en atmósferas fuertemente reductoras para un mismo valor de  $x$  (con la excepción en el 20%



de La). Este último resultado coincide con las hipótesis planteadas en base a los datos TGA incluidos en el capítulo 4, donde se suponen mejores conductores los cerámicos estequiométricos al determinar una mayor relación  $Ti^{3+}/Ti^{4+}$ .

Si relacionamos los resultados logrados en condiciones oxidantes, el sistema deficiente en A mejora los valores correspondientes al  $SrTiO_{3\pm\delta}$ ; mientras que, como se indicó anteriormente, en la familia de titanatos  $Sr_{1-x}La_xTiO_{3\pm\delta}$  existe un límite en  $x=0,10$ .

### **5.3 Medidas de espectroscopia de impedancia compleja (CIS) en celdas simétricas**

A lo largo del documento se han ido añadiendo referencias que señalan a los titanatos de Sr sustituidos con tierras raras (Y, La) como posibles componentes de ánodo en celdas SOFC por presentar: alta actividad catalítica y unos buenos valores de conductividad eléctrica durante el funcionamiento de la pila; sin embargo, no se consideran buenos conductores iónicos.

Para aumentar el área activa (TPB) del electrodo, se trabaja con una mezcla SLT-YSZ como material electrodo (en el capítulo 3 se indican las proporciones utilizadas y los tratamientos térmicos programados para su adherencia sobre el electrolito). Es por tanto requisito indispensable que no exista reacción entre ambos cerámicos en las condiciones de trabajo y fabricación del dispositivo. La degradación de los óxidos originada por la formación de nuevas fases, puede impedir el transporte electrónico, lo que invalida el posible uso de estos materiales como electrodo en celdas SOFC basadas en YSZ.

### 5.3.1 Estudios de difracción de rayos X (XRD) de las mezclas SLT-YSZ tratadas en aire estático

Estudios de difracción tras la calcinación conjunta de los cerámicos revelan que la mezcla no es estable en aire a  $T \geq 1350^\circ\text{C}$ , en el caso de la serie  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$ , y  $T \geq 1300^\circ\text{C}$ , para el sistema  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . En los máximos correspondientes a los titanatos, se aprecian “hombros” a menores ángulos que adquieren intensidad en los productos tratados a mayor temperatura. Por otro lado, aquellas señales propias del YSZ sufren ligeros desplazamientos a mayores ángulos. Las variaciones producidas en ambos óxidos sugieren que se produce reacción entre cerámicos. Este efecto es más pronunciado en las fases con una mayor presencia del lantánido.

**Tabla 5.6.** Resumen de los resultados obtenidos tras el estudio por difracción de rayos X sobre la estabilidad química de los composites  $\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}-\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y  $\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}-\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  para  $x=0$ ; 0,10; 0,20; 0,33 y (sólo en la serie deficiente) 0,40, en aire estático.

COMPOSICIÓN	T (°C)	REACCIÓN (SI/NO)	COMPOSICIÓN	T (°C)	REACCIÓN (SI/NO)
$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$	900	NO	$\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$	900	NO
	1000	NO		1000	NO
	1100	NO		1100	NO
	1200	NO		1200	NO
	1300	NO		1300	SI
	1350	SI		1350	SI
	1400	SI		1400	SI
	1500	SI		1500	SI

Las altas temperaturas a las que se llevan a cabo los ensayos, favorecen procesos de difusión iónica a través de la red. Se puede esperar: migraciones de  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Sr}^{2+}$  en la fluorita formándose los óxidos  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y/o  $\text{SrZrO}_3$ , como ocurre en la mezcla LSM-YSZ (perovskita  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ - fluorita YSZ) cuando se calcina a  $T > 1300^\circ\text{C}$  [188]; la difusión de

iones  $\text{Ti}^{4+}$  en la circonia sustituida, igual que sucede cuando se trata con el titanato  $\text{Sr}_{0,89}\text{Y}_{0,07}\text{TiO}_{3-\delta}$  (aunque en este caso las condiciones son reductoras) <sup>[114]</sup>; y/o la inserción de  $\text{Zr}^{4+}$  en la posición B de la perovskita, como se observa en el titanato  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  cuando se trata a  $1500^\circ\text{C}$  en presencia de  $\text{ZrO}_2$  <sup>[189]</sup>.

**Tabla5.7.** Radios iónicos de los cationes que componen los cerámicos SLT e YSZ.

SLT	$r_+$	YSZ	$r_+$
$\text{Ti}^{4+}$ (IC=6)	0,605		
$\text{La}^{3+}$ (IC=12)	1,32	$\text{Y}^{3+}$ (IC=6)	0,892
$\text{Sr}^{2+}$ (IC=12)	1,44	$\text{Zr}^{4+}$ (IC=6)	0,72

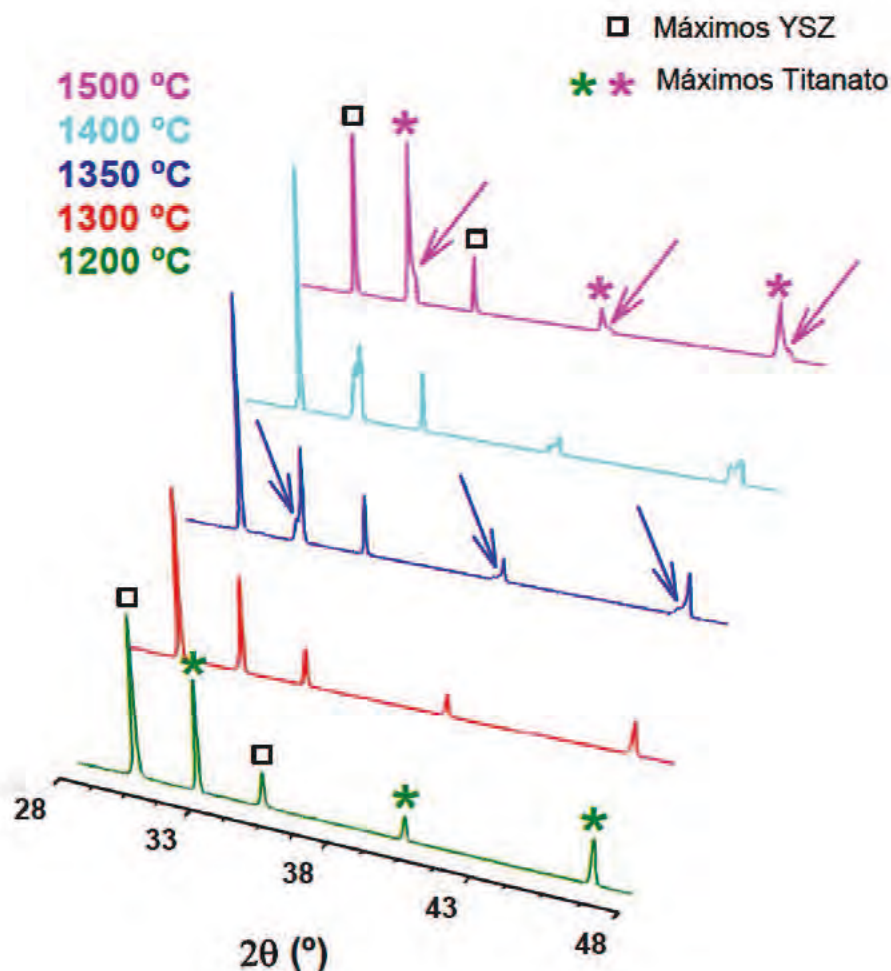
Al cotejar los difractogramas con la base de datos ICDD (del inglés “*The International Centre for Diffraction Data*”), se descarta la primera de las hipótesis para  $T < 1500^\circ\text{C}$ . Las fórmulas propuestas son del tipo  $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ,  $\text{Zr}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Ti}_y\text{O}_{2-\delta}$  ( $x > y$ ) y  $\text{La}_{1-x}\text{TiO}_{3-\delta}$ ; los dos primeros resultados son evaluables y el tercero podría formarse si se cumplen dos condiciones: mezclas en las que el titanato posea una alta [La] y temperaturas del tratamiento próximos a los  $1500^\circ\text{C}$ .

En primer lugar, la variación en el tamaño de la celda unidad en sustituciones entre elementos con el mismo estado de oxidación, se rige por el radio iónico. Un mayor tamaño implica un aumento del volumen; este hecho se traduce en señales a menores ángulos. Enfatizando en la posición de los nuevos máximos de difracción correspondientes al titanato, el resultado concuerda con la hipótesis realizada. En el caso contrario, la migración de  $\text{Ti}^{4+}$  a la fluorita implican desplazamientos a mayores valores de  $2\theta(^\circ)$ ; hecho que también sucede.

### Familia $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$

Los difractogramas analizados revelan que a 1350°C se establece un límite de estabilidad química entre el SLT y el YSZ. A esta temperatura se observa claramente que todos los máximos correspondientes al titanato pierden la simetría a menores ángulos. Un incremento de la temperatura consigue un mayor efecto, de tal forma que a 1500°C la nueva fase domina frente al titanato estudiado. Como se indicó con anterioridad, en todas las mezclas, se detecta también un ligero desplazamiento de los máximos del YSZ a mayores ángulos (que se relaciona con la inclusión de iones Ti por Zr). Estos resultados concuerdan con los encontrados en la bibliografía para la fase  $\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,30}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  en programas térmicos que no superan los 1200°C <sup>[190]</sup>; sin embargo, no coincide con los expuestos cuando el tratamiento es más agresivo (1550°C) <sup>[191]</sup>.

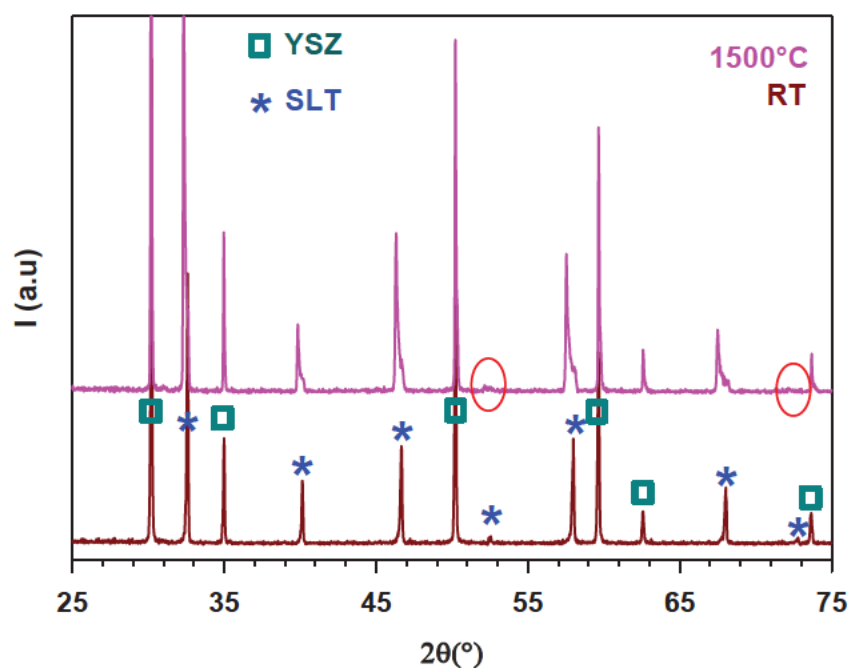
En la siguiente *Fig. 5.18*, están contenidos los difractogramas obtenidos en los ensayos realizados con el  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Se observa claramente que el límite de estabilidad se encuentra en 1300°C y que al incrementar la temperatura, se degrada el titanato hasta prevalecer a 1500°C la fase secundaria formada.



**Fig. 5.18.** Patrones de difracción del composite  $\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}\text{-Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  tratado a 1200, 1300, 1350, 1400 y 1500 °C en aire estático.

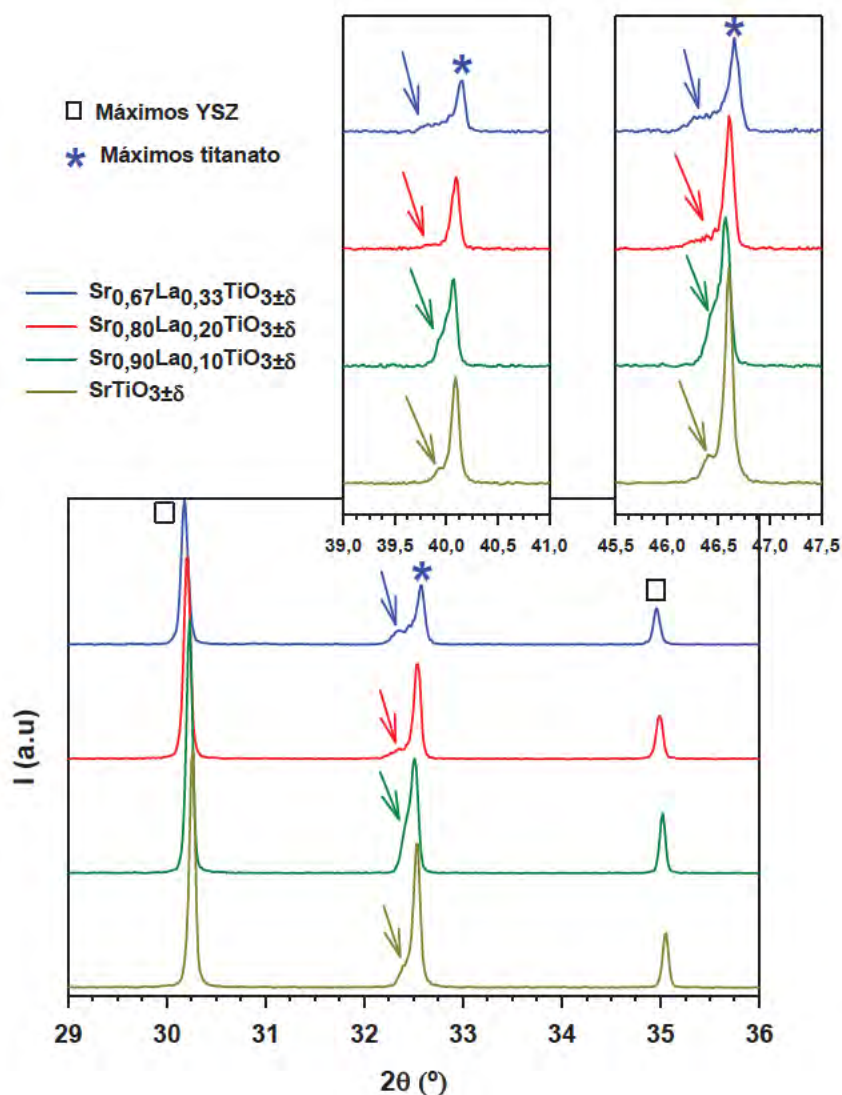
A continuación se recogen los difractogramas de las medidas RT y 1500 °C de las pruebas para  $x=0,33$ . Claramente se observa la ausencia del máximo posicionado a ángulos  $\approx 72,5^\circ$  (en el resto de muestras  $x=0$ ; 0,10 y 0,20 existe un gran pérdida en la intensidad de la señal pero sin llegar a desaparecer). También se produce un gran ensanchamiento y disminución de la intensidad en aquél situado a  $2\theta \approx 52,3^\circ$  (en todos los casos).





**Fig. 5.19.** Patrones de difracción del composite  $\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{1.96}\text{-Sr}_{0.67}\text{La}_{0.33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  tratado a RT y 1500°C en aire estático. Con círculos rojos se señalan las posiciones donde se debería detectar claramente máximos del SLT. En aquel situado a 52,6° se observa un gran ensanchamiento; mientras que la señal a 72,8° llega a desaparecer en condiciones tan extremas.

Seguidamente se comparan en un gráfico los diferentes difractogramas generados por los productos tratados a 1350°. Al compararlos, se deduce que el La influye negativamente en la estabilidad del titanato en presencia de YSZ.



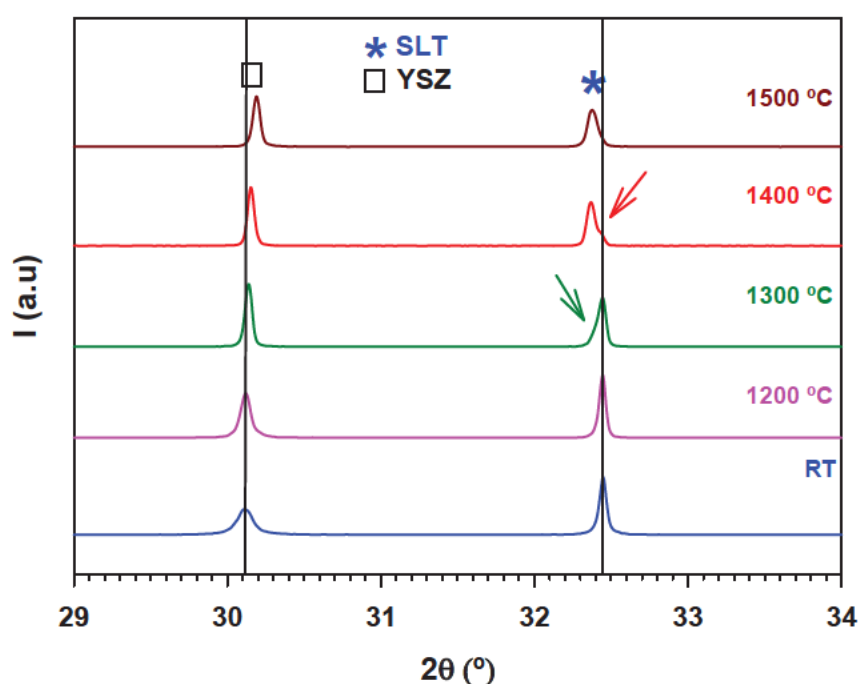
**Fig. 5.20.** Patrones de difracción del composite  $\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}\text{-Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  para  $x=0; 0,10; 0,20$  y  $0,33$  tratados a  $1350^\circ\text{C}$  en aire estático.

### Familia $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$

Igual que sucede al sistema estequiométrico, en todas las fases deficientes estudiadas existe reacción con el YSZ. En este caso, el margen de trabajo se reduce a  $1300^\circ\text{C}$ . Este resultado contradice las conclusiones publicadas en las referencias consultadas; en cuyos casos se conserva la naturaleza de ambos óxidos. Por un lado, Neagu *et al.* indican que el óxido  $\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  mantiene la estabilidad hasta los  $1400^\circ\text{C}$

[160]; por otro, Gorte y colaboradores, señalan la estabilidad en la perovskita deficiente de similar composición,  $\text{Sr}_{0,88}\text{Y}_{0,08}\text{TiO}_{3-\delta}$ , hasta los  $1500^\circ\text{C}$  [192].

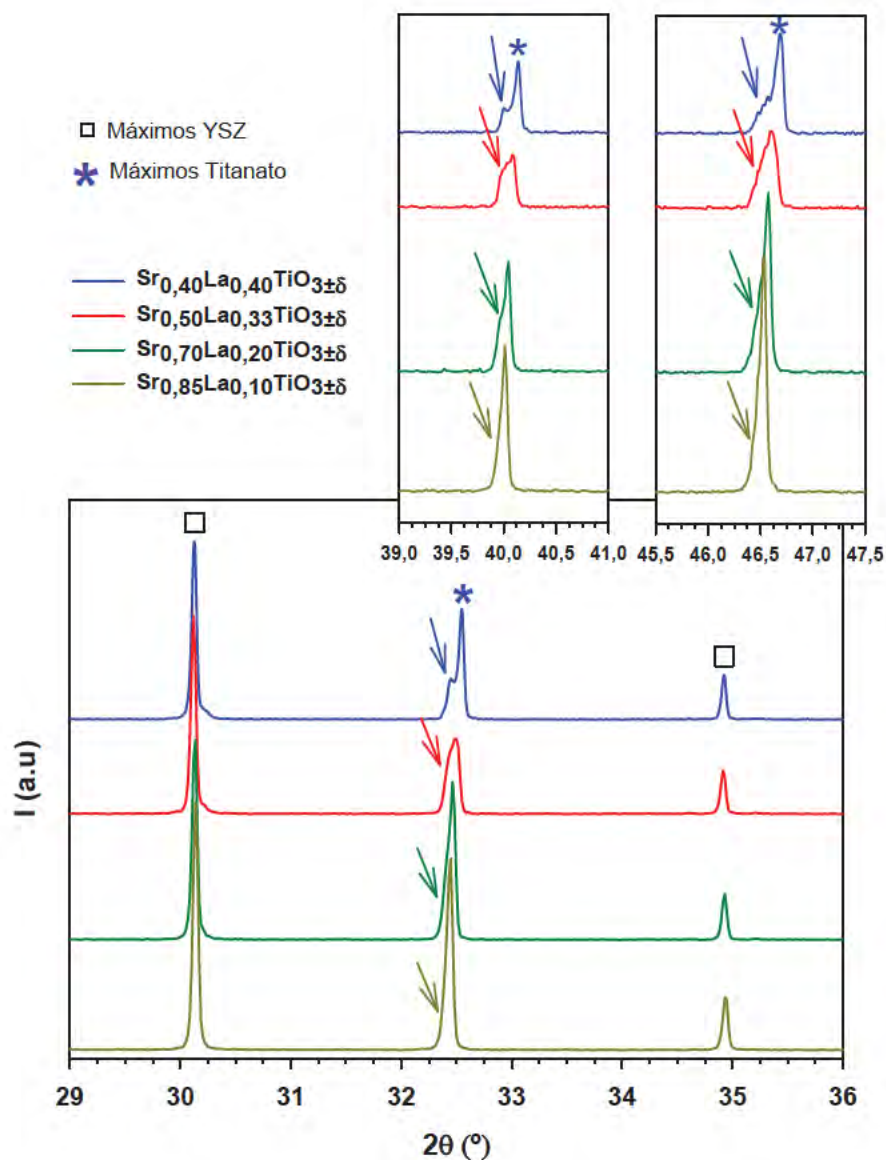
A continuación, en la Fig. 5.21, se compara una ampliación de los difractogramas registrados a los productos calcinados a  $1200$ ,  $1300$ ,  $1400$  y  $1500^\circ\text{C}$  con el de la mezcla sin tratar ( $29-34^\circ$ ), que contienen los máximos de mayor intensidad de cada cerámico,  $\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}$  y  $\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Se puede ver claramente como la señal correspondiente al YSZ se desplaza a mayores ángulos con la temperatura. También se marca la degradación del titanato, más acentuada en tratamientos más agresivos hasta casi desaparecer en el último producto.



**Fig. 5.21.** Patrones de difracción del composite  $\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}\text{-Sr}_{0,85}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  tratado a RT,  $1200$ ,  $1300$ ,  $1400$  y  $1500^\circ\text{C}$  en aire estático.

Siguiendo las mismas pautas que con la anterior serie, a continuación se representan los máximos contenidos entre los ángulos  $29-47,5^\circ$  de las mezclas tratadas a  $1300^\circ\text{C}$ . Como muy bien se puede apreciar en la Fig. 5.22, existe una marcada pérdida de simetría

en las señales pertenecientes al titanato. Como se adelantó al inicio del apartado, la impureza adquiere intensidad con la [La] casi llegándose a distinguir en la fase de mayor sustitución.



**Fig. 5.22.** Patrones de difracción del composite  $\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{1.96}\text{-Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  para  $x=0; 0,10; 0,20$  y  $0,33$  tratados a  $1300^\circ\text{C}$  en aire estático.

Una vez establecida la temperatura máxima de fabricación de la celda, se debe comprobar si la mezcla SLT-YSZ es estable en condiciones reductoras. Este estudio

confirmará si es viable su futura aplicación como material ánodo en pilas SOFC desde el punto de vista químico.

### 5.3.2 Estudios de difracción de rayos X (XRD) de las mezclas SLT-YSZ tratadas en 5% de H<sub>2</sub> en Ar

Después de los estudios aportados en el capítulo 4 sobre la gran estabilidad de los óxidos investigados en ambiente reductor (hasta 1200°C en 5% de H<sub>2</sub> en Ar), se espera que ambos sistemas mantengan su naturaleza tras los tratamientos aplicados al composite SLT-YSZ a las temperaturas seleccionadas. En la *Tabla 5.8* que sigue, se recogen los resultados logrados.

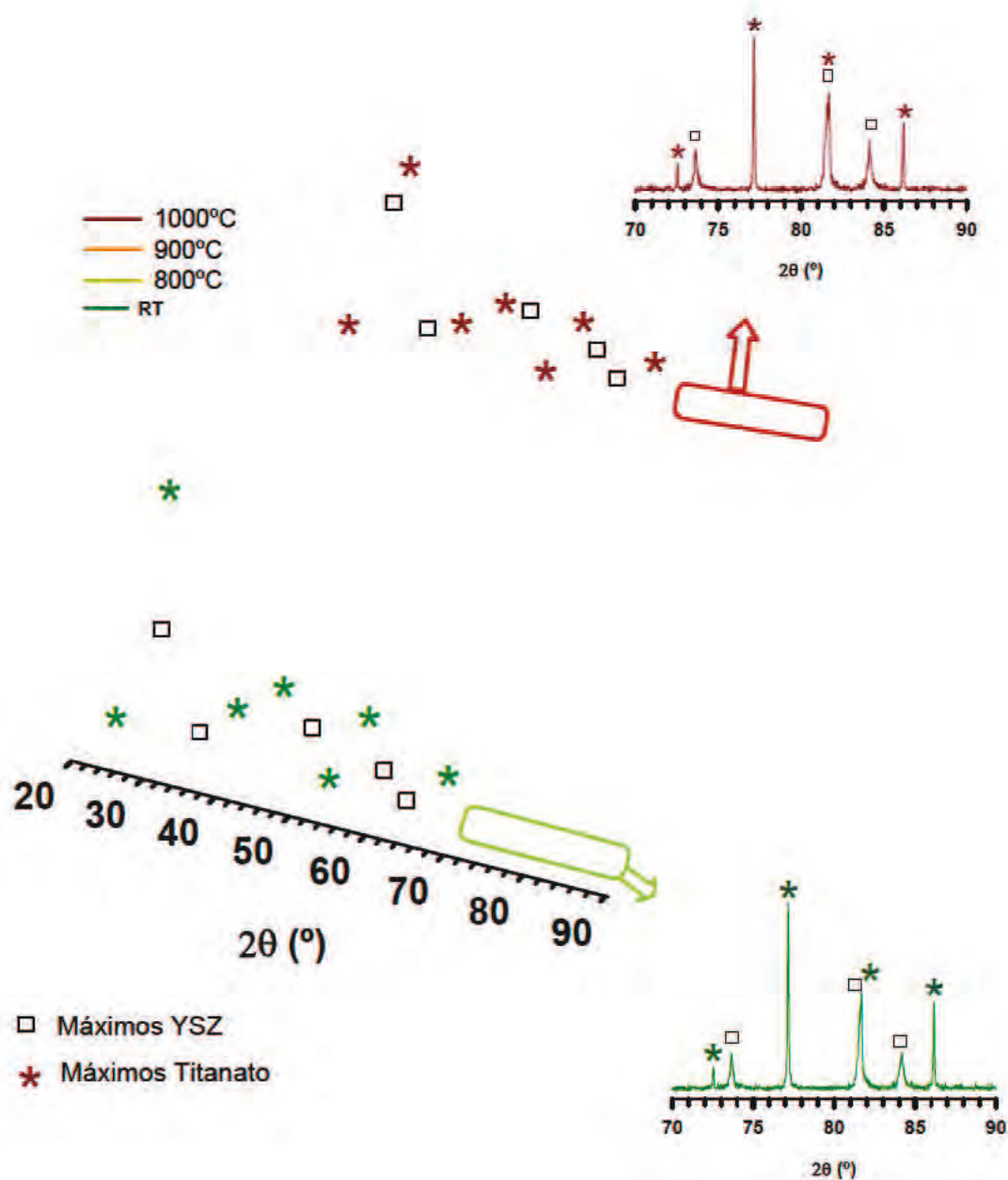
**Tabla 5.8.** Resumen de los resultados obtenidos tras el estudio por difracción de rayos X sobre la estabilidad química de los composites  $Zr_{0,92}Y_{0,08}O_{1,96}-Sr_{1-x}La_xTiO_{3\pm\delta}$  y  $Zr_{0,92}Y_{0,08}O_{1,96}-Sr_{1-(3x/2)}La_xTiO_{3\pm\delta}$  para  $x=0$ ; 0,10; 0,20; 0,33 y (sólo en la serie deficiente) 0,40 en 5% de H<sub>2</sub> en Ar.

COMPOSICIÓN	T (°C)	REACCIÓN (SI/NO)	COMPOSICIÓN	T (°C)	REACCIÓN (SI/NO)
$Sr_{1-x}La_xTiO_{3\pm\delta}$	800	NO	$Sr_{1-(3x/2)}La_xTiO_{3\pm\delta}$	800	NO
	900	NO		900	NO
	1000	NO		1000	NO

#### Familia $Sr_{1-x}La_xTiO_{3\pm\delta}$

Como es de esperar, la estabilidad de las fases no se ve afectada por la presencia de YSZ en 5% de H<sub>2</sub> en Ar hasta los 1000°C. En la *Fig. 5.23* se recogen los difractogramas adquiridos del composite  $Sr_{0,80}La_{0,20}TiO_{3\pm\delta}$ -YSZ sin tratar y de aquellos productos que se han calcinado (800, 900 y 1000°C). Estos datos concuerdan con los encontrados en la bibliografía para titanatos de parecida composición,  $Sr_{1-x}Y_xTiO_3$   $x=0,08$  y  $0,09$  <sup>[193-194]</sup>.





**Fig. 5.23.** Patrones de difracción del composite  $\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{1.96}-\text{Sr}_{0.80}\text{La}_{0.20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y del producto obtenido tras ser tratado en atmósfera reductora (5% de  $\text{H}_2$  en Ar) a 800, 900 y 1000°C.

Seguidamente se representan, en la Fig. 5.24, los difractogramas de los productos tratados a 1000°C en 5% de  $\text{H}_2$  en Ar. Se mantienen los máximos característicos de ambos óxidos sin variaciones que indiquen posible interacción entre ambos.

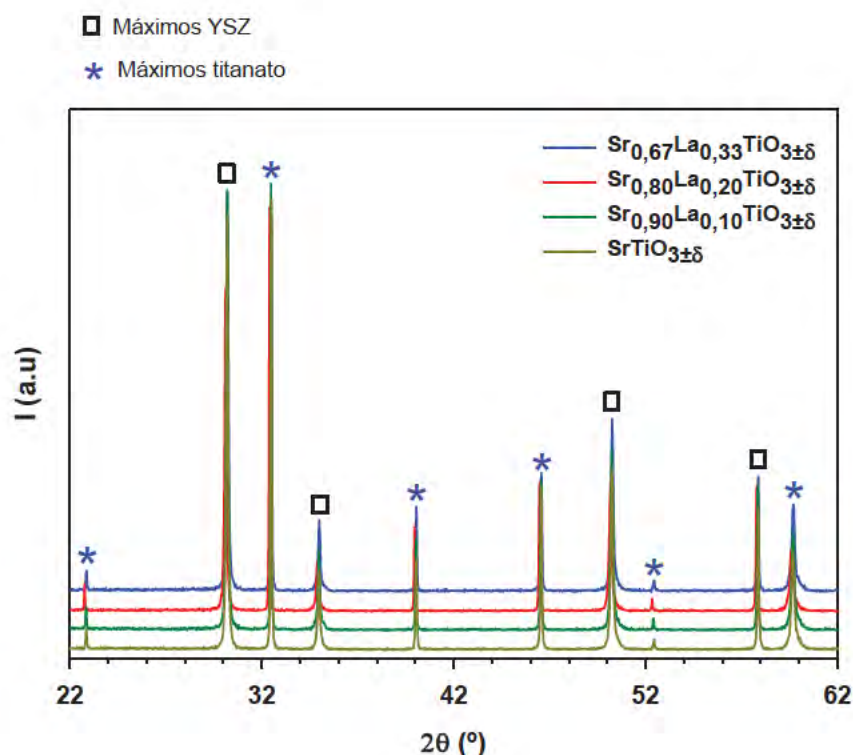


Fig. 5.24. Patrones de difracción del composite  $\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}\text{-Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  para  $x=0; 0,10; 0,20$  y  $0,33$  tratados a  $1000^\circ\text{C}$  en 5% de  $\text{H}_2$  en Ar.

Los parámetros cristalográficos (ver Tabla 5.9) siguen la misma tendencia que la expuesta en las pruebas de reducción incluidas en el capítulo 4; un incremento en el tamaño de celda unidad con la cantidad del La.

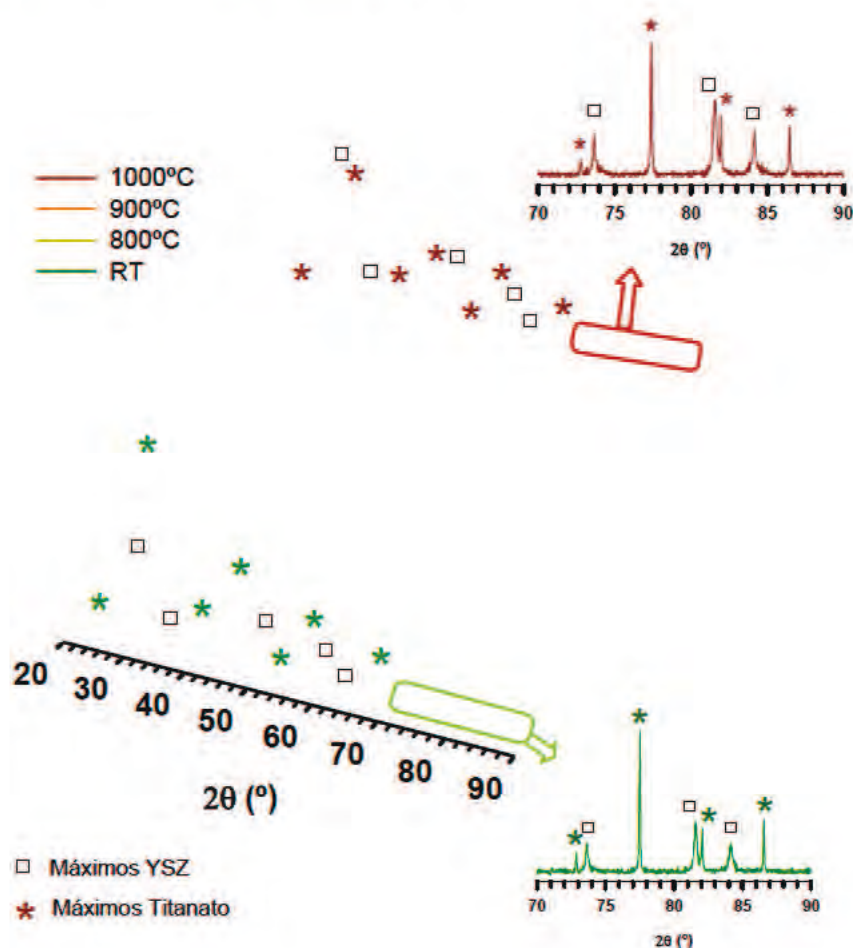
Tabla 5.9. Parámetros cristalográficos de los titanatos  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0; 0,10; 0,20$  y  $0,33$ ) tratados en 5% de  $\text{H}_2$  en Ar a  $900, 1000$  y  $1200^\circ\text{C}$  durante 24h.

FASE	900°C 24h			1000°C 24h			1200°C 24h		
	a=b=c (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )	a=b=c (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )	a=b=c (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )
$\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$	3,9026(3)	90	59,44	3,9024(9)	90	59,43	3,9036(2)	90	59,48
$\text{Sr}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	3,9032(4)	90	59,46	3,9034(5)	90	59,47	3,9059(2)	90	59,59
$\text{Sr}_{0,80}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	3,9037(3)	90	59,49	3,9055(2)	90	59,57	3,9070(5)	90	59,64
$\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	3,9010(5)	90	59,36	3,9022(6)	90	59,42	3,9119(4)	90	59,86

### Familia $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$

Coincidiendo con los estudios aportados en la bibliografía consultada para el titanato de similar composición  $\text{Y}_{0,08}\text{Sr}_{0,92}\text{TiO}_{3-\delta}$  [115] y la misma serie investigada [172], el sistema deficiente en A no reacciona con el YSZ si se aplica sobre la muestra un tratamiento térmico a temperaturas inferiores a 1000°C en ambiente reductor.

A continuación, en la Fig. 5.25, se comparan los difractogramas generados en las medidas XRD realizadas al producto ( $x=0,33$ ) tratado a diferentes temperaturas, con el obtenido de la mezcla sin tratar. Se puede observar que no se detectan cambios, lo que señala que ambos óxidos se mantienen puros.



**Fig. 5.25.** Evolución de los patrones de difracción de la mezcla  $\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}\text{-Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y del producto obtenido tras ser tratado en atmósfera reductora (5% de  $\text{H}_2$  en Ar) a 800, 900 y 1000°C.



Tras observar los difractogramas correspondientes a los productos tratados a 1000°C, recogidos en la siguiente Fig. 5.26, es evidente la gran estabilidad de los diferentes composites en condiciones reductoras a la temperatura indicada. Tras la elevada estabilidad de los titanatos en este tipo de atmósferas (demostrada en el capítulo 4) y los estudios previos con el YSZ en aire a esa misma temperatura, el resultado final de las pruebas de compatibilidad en condiciones reductoras reproduce el comportamiento esperado.

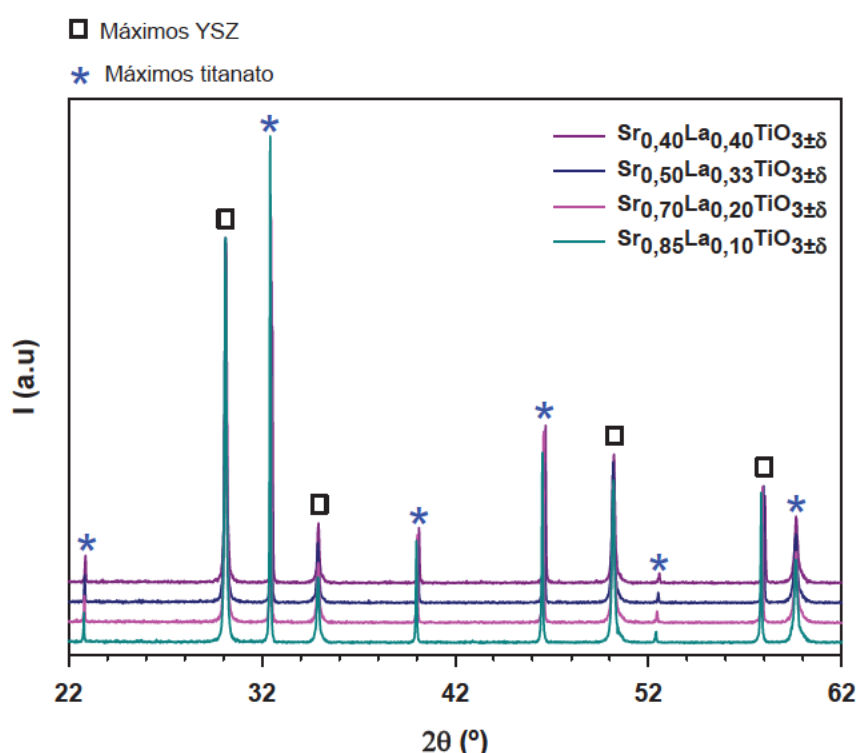


Fig. 5.26. Patrones de difracción de las mezclas  $\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{1.96}\text{-Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  para  $x=0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$  tratados a 1000°C en 5% de  $\text{H}_2$  en Ar.

Igual que sucede en la serie estequiométrica, la evolución en el volumen de la celda unidad en los titanatos reducidos (ver Tabla 5.10), respecto al contenido en La, conserva la tendencia mostrada en los estudios desarrollados en el capítulo anterior (V disminuye en los titanatos con mayor presencia del Ln). Nuevamente se relaciona con un incremento en el número de vacantes en las fórmulas más sustituidas.

**Tabla 5.10.** Parámetros cristalográficos de los titanatos  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ ) tratados en 5% de  $\text{H}_2/\text{Ar}$  a 900, 1000 y 1200°C durante 24h.

FASE	900°C 24h			1000°C 24h			1200°C 24h		
	a=b=c (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )	a=b=c (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )	a=b=c (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )
$\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	3,8993(4)	90	59,29	3,9027(1)	90	59,44	3,9027(5)	90	59,44
$\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	3,8951(4)	90	59,10	3,8992(2)	90	59,28	3,9028(4)	90	59,45
$\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	3,8879(3)	90	58,77	3,8948(2)	90	59,08	3,9012(2)	90	59,37
$\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	3,8900(4)	90	58,86	3,8917(3)	90	58,94	7,7978(6)	90	474,16

### 5.3.3 Estudios microestructurales sobre el efecto de la homogeneización del material electrodo

#### 5.3.3.1 Homogeneización utilizando mortero de ágata

Tras los diferentes ensayos realizados (ver *Tablas 3.4-3.6* incluidas en el capítulo 3), experimentalmente se descarta el uso de la proporción 2:1 aglomerante:composite en masa debido a la delaminación que tiene lugar durante el tratamiento térmico. Este resultado es independiente de la temperatura seleccionada, de la cantidad de formador de poro empleado y del método seleccionado para homogeneizar la mezcla.

En aquellas relaciones en peso en las que se pueden utilizar las esferas de carbono, se observa que el límite máximo para una correcta adhesión son las relaciones 8:8:1 y 8:16:1 (aglomerante:composite:carbono). Para mayores concentraciones, la textura de la mezcla se ve afectada. Se consigue una pasta tan viscosa que es difícil su deposición.

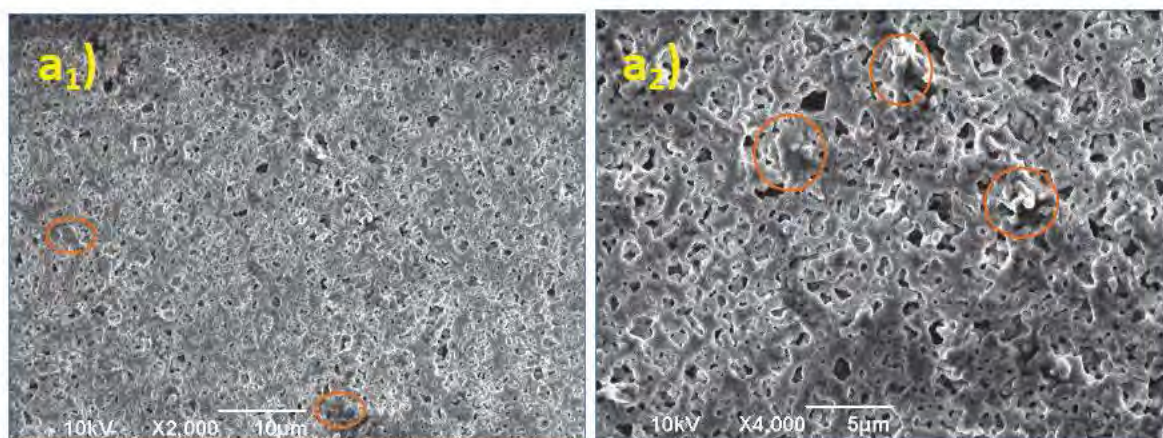
Para muestras en las que se utiliza la misma cantidad de aglomerante y composite se realizan pruebas hasta las proporciones 16:16:1. Como se analizará más adelante, la densidad obtenida para la muestra 12:24:1 es superior a la lograda en 12:12:1 (un 13%);

es por ello por lo que se descarta continuar el estudio empleando cantidades de formador de poro más pequeñas en los ensayos cuya relación entre el aglomerante y el composite es de 1:2 respectivamente.

### Proporción 1:1 (aglomerante:cerámico (1:1 de YSZ:SLT))

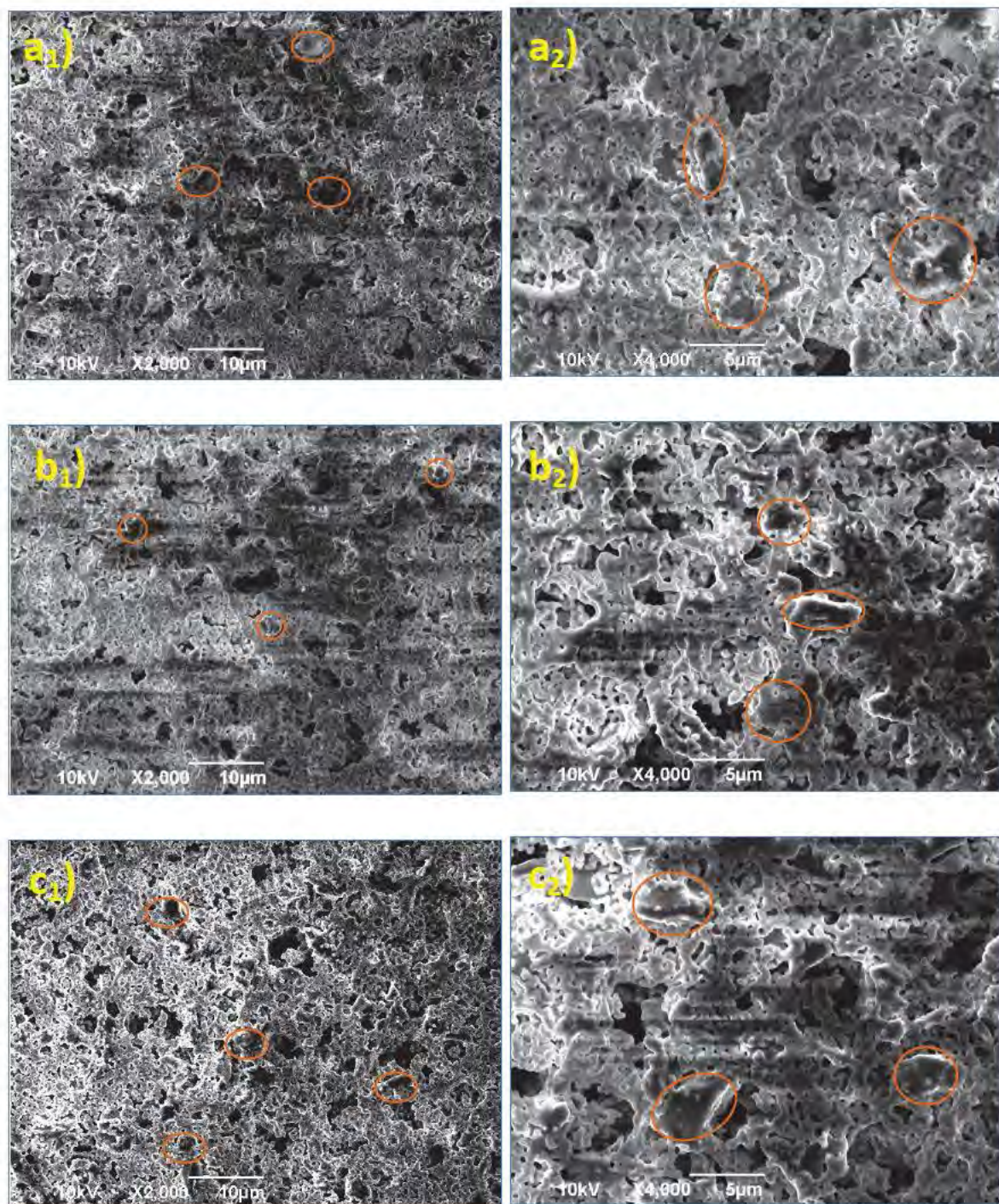
Como es de esperar, en todas las superficies porosas analizadas se aprecia una distribución no homogénea con dos tamaños de poro, los correspondientes a la escala submicrométrica y aquellos cuyas dimensiones comprenden los valores 1-5 $\mu\text{m}$ . Se debe tener en cuenta la amplia variedad de tamaños en las esferas de carbono utilizadas como formador de poro. Como se ha mencionado anteriormente canales de mayor apertura favorecen la distribución del gas mientras que los nanoporos incrementan el área activa.

Por otro lado, también se observa unas microáreas densas (marcadas con círculos naranjas en las diferentes imágenes contenidas en las *Figs. 5.27-5.29*) de tamaño 1-5 $\mu\text{m}$ ; estas zonas son más abundantes en aquellas muestras en las que se ha utilizado menos cantidad de esferas de carbono. Este último resultado viene a justificar el uso de este tipo de materiales con la finalidad de lograr una homogeneización en la distribución y el tamaño de poro.



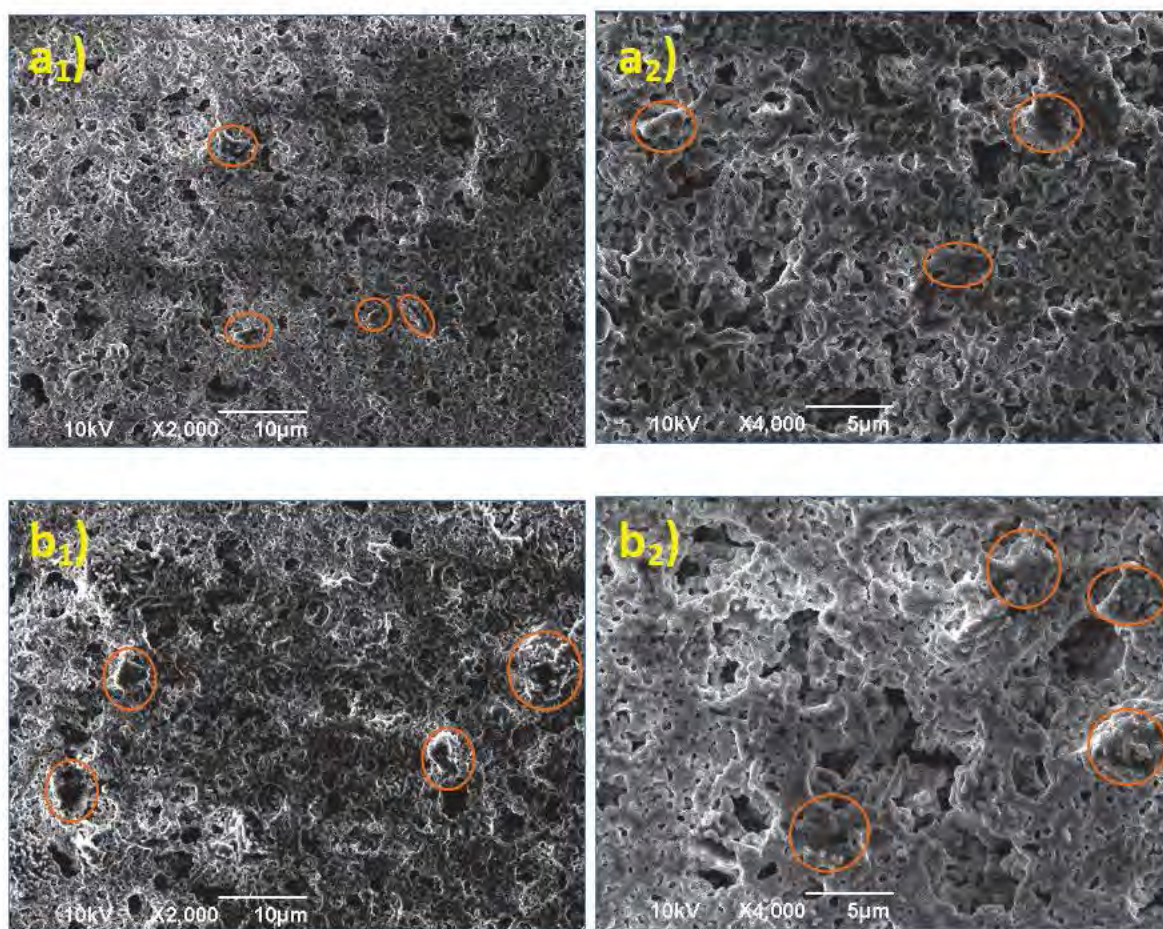
**Fig. 5.27.** Imágenes superficiales adquiridas por SEM de las mezclas adheridas a 1200°C durante 6h sobre YSZ denso. Proporciones entre aglomerante:composite:carbono: (a) 1:1:0.





**Fig. 5.28.** Imágenes superficiales adquiridas por SEM de las mezclas adheridas a 1200°C durante 6h sobre YSZ denso. Proporciones entre aglomerante:composite:carbono: (a<sub>1</sub> y a<sub>2</sub>) 8:8:1. (b<sub>1</sub> y b<sub>2</sub>) 10:10:0. (c<sub>1</sub> y c<sub>2</sub>) 12:12:1.

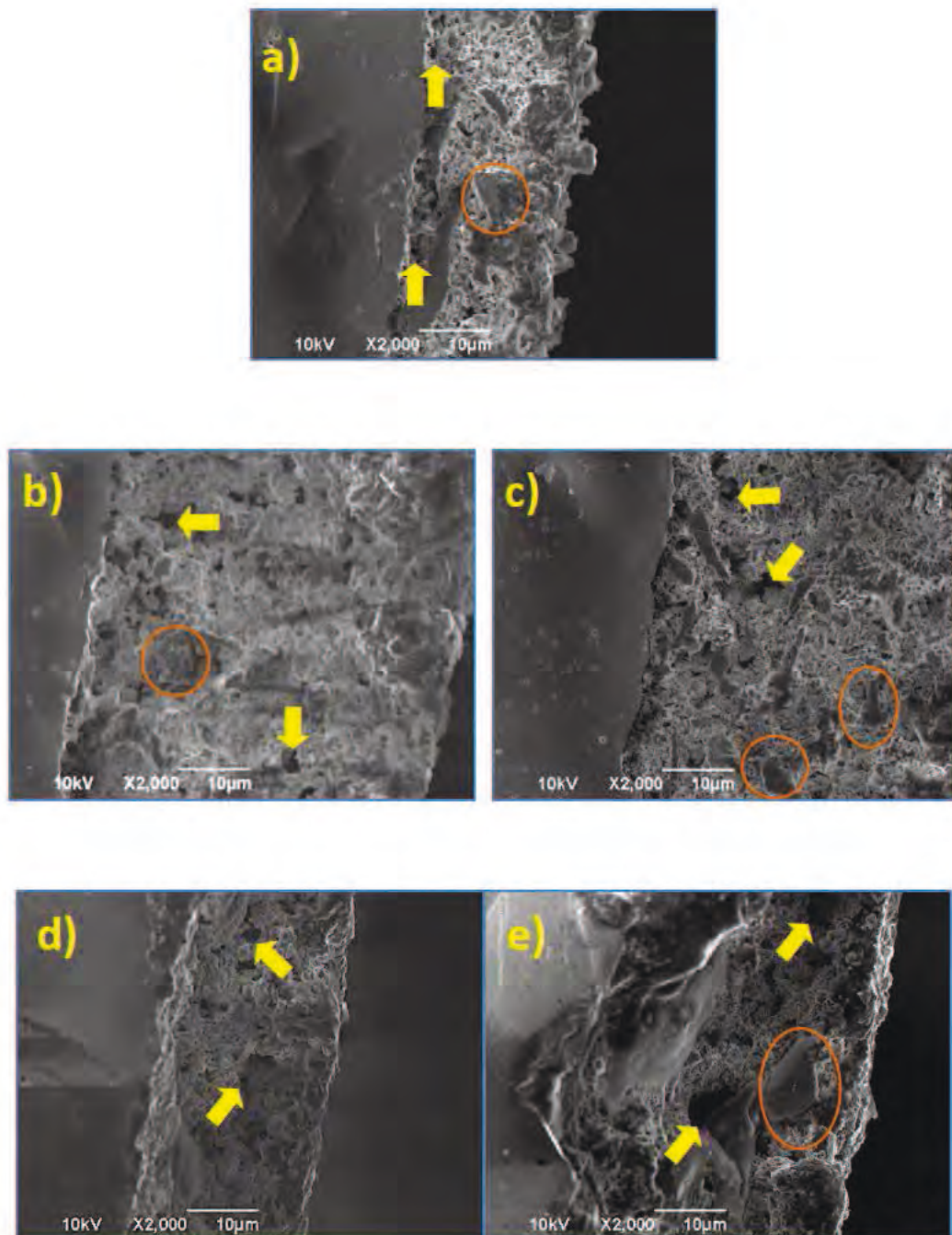




**Fig. 5.29.** Imágenes superficiales adquiridas por SEM de las mezclas adheridas a 1200°C durante 6h sobre YSZ denso. Proporciones entre aglomerante:composite:carbono: (a<sub>1</sub> y a<sub>2</sub>) 14:14:1. (b<sub>1</sub> y b<sub>2</sub>) 16:16:1.

A continuación se recogen las micrografías tomadas de las secciones transversales (Fig. 5.30). La correspondiente a la relación 8:8:1 presenta la misma conformación que la muestra libre de C. En todos los casos existe una correcta adhesión con la superficie densa de YSZ. En las imágenes se puede apreciar que las microáreas sinterizadas también se producen en zonas más próximas a la interfaz electrodo-electrolito lo que perjudica la canalización del combustible/agente oxidante.



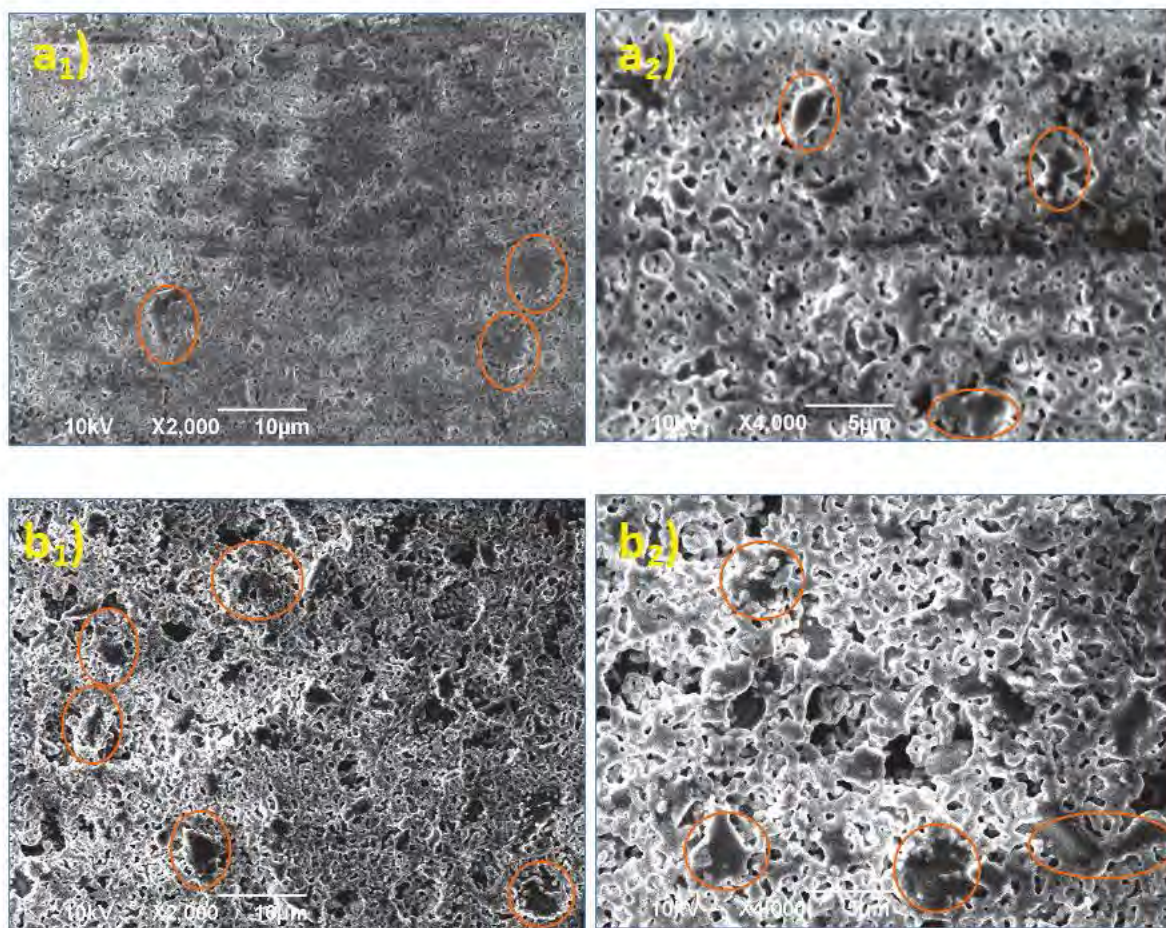


**Fig. 5.30.** Micrografías adquiridas por SEM de la sección transversal de las mezclas adheridas a 1200°C (6h).  
Proporciones entre aglomerante:composite:carbono: (a) 1:1:0. (b) 10:10:1. (c) 12:12:1. (d) 14:14:1. (e) 16:16:1.



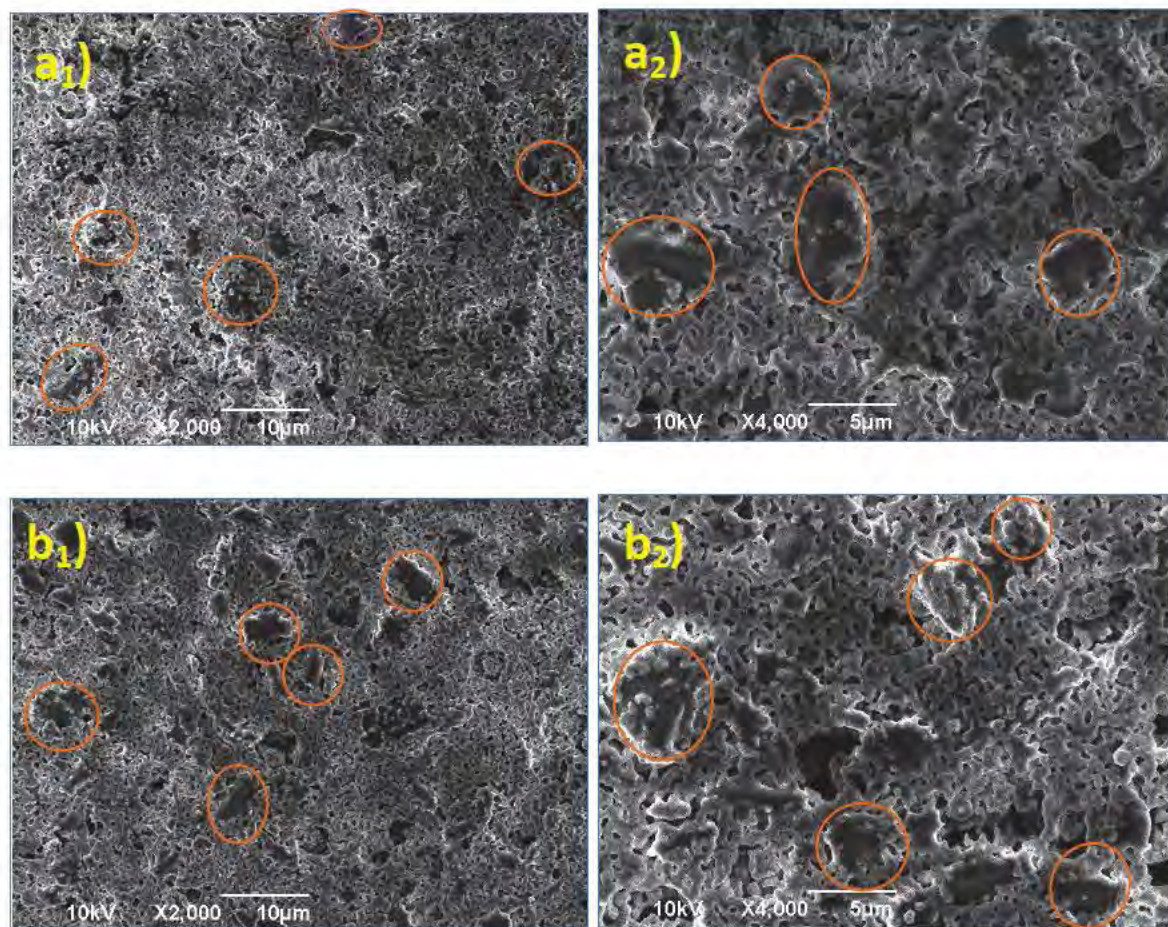
Proporción 1:2 (aglomerante:cerámico (1:1 de YSZ:SLT))

En aquellos ensayos en los que incrementa el porcentaje de composite (ver la Figs. 5.31-5.32), aparentemente se produce una disminución en la porosidad; aunque no se aprecia una gran variación en el parámetro (cantidad de poros). En este caso, el número de microáreas es superior que el observado en los anteriores estudios para una misma cantidad de C, mientras que el correspondiente a microporos se reduce.



**Fig. 5.31.** Imágenes superficiales adquiridas por SEM de las mezclas adheridas a 1200°C durante 6h sobre YSZ denso. Proporciones entre aglomerante:composite:carbono: (a) 1:2:0. (b) 8:16:1.

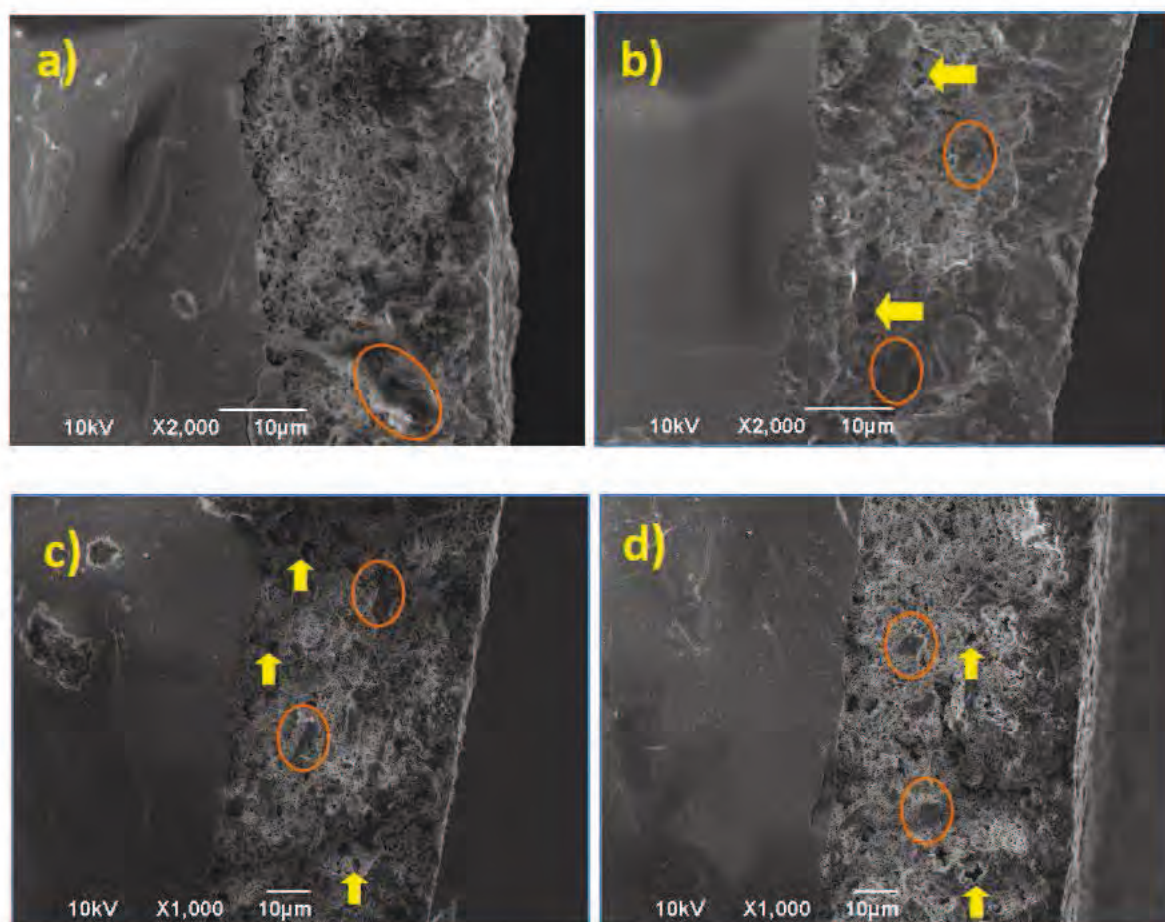




**Fig. 5.32.** Imágenes superficiales adquiridas por SEM de las mezclas adheridas a 1200°C durante 6h sobre YSZ denso. Proporciones entre aglomerante:composite:carbono: (a<sub>1</sub> y a<sub>2</sub>) 10:20:1. (b<sub>1</sub> y b<sub>2</sub>) 12:24:1.

Igual que sucede en anteriores estudios, para los ensayos con proporción 1:2 (aglomerante:composite) existe una correcta adhesión con el YSZ (Fig. 5.33) y microáreas más compactas en zonas más internas de la capa porosa que impiden la conexión entre canales. Si se trabaja con celdas de tales características microestructurales, en principio, se pierde rendimiento; al dificultar la expansión del gas por todo el electrodo se reduce la TPB, lo que disminuye la efectividad del dispositivo. Un mayor porcentaje de microporos se observa en aquellas pruebas donde se ha utilizado menor cantidad formador de poro.

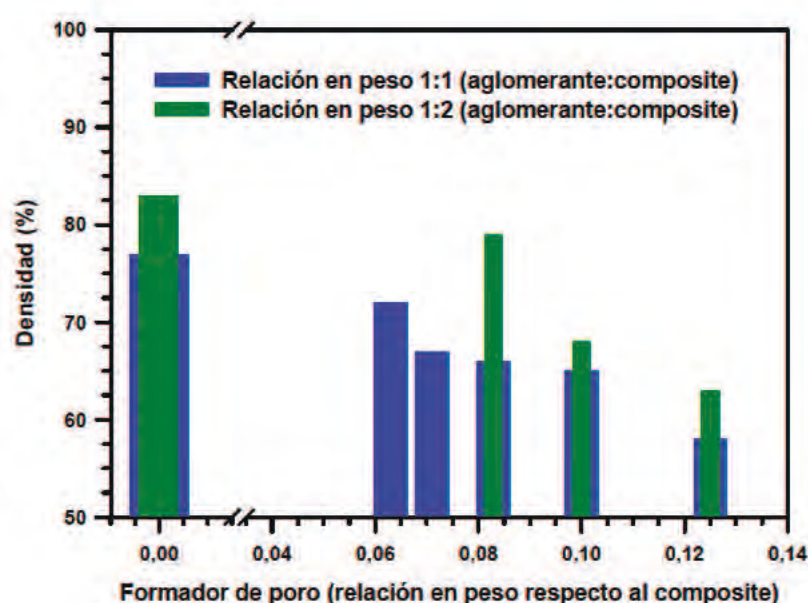




**Fig. 5.33.** Micrografías adquiridas por SEM de la sección transversal de las mezclas adheridas a 1200°C durante 6h sobre YSZ denso. Proporciones entre aglomerante:composite:carbono: (a) 1:2:0. (b) 8:16:1. (c) 10:20:1. (d) 12:24:1.

A continuación, en la Fig. 5.34, se representa en un gráfico de barras el porcentaje de densidad obtenido para las diferentes pruebas mediante un análisis de imagen con el programa de edición de imágenes GIMP (del inglés *"GNU Image Manipulation Program"*). El método seguido consiste en establecer sobre la imagen en forma de mapa de bits una relación entre la cantidad de píxeles correspondientes al poro y los píxeles totales de la imagen. Tras el estudio, y como es de esperar, se produce un incremento de la porosidad en aquellas muestras donde se ha empleado formador de poro.

Las conclusiones generadas a través de las micrografías SEM coinciden con las basadas a partir del análisis de imágenes. En todos los casos en los que se ha utilizado una mayor proporción de cerámicos se obtienen muestras más densas; como se indicó con anterioridad, en las imágenes se aprecia un ligero incremento en el número microáreas densas. Pequeñas cantidades de aglomerante son empleadas para sinterizar cerámicos; sin embargo, al tratarse de un material orgánico, en grandes cantidades puede favorecer la formación de poros.



**Fig. 5.34.** Porcentaje de porosidad en función de la cantidad de formador de poro utilizado en las mezclas compuestas por el aglomerante y el composite en proporción 1:1 y 1:2 en peso, respectivamente.

### 5.3.3.2 Homogeneización utilizando un molino de bolas

Como se profundizará más adelante, las imágenes obtenidas por SEM de las muestras en las que se ha utilizado un molino de bolas para la homogeneización del material electrodo, muestran mejores resultados si se comparan con las pruebas llevadas a cabo con mortero de ágata. En la siguiente *Tabla 3.11* están contenidas los diferentes ensayos realizados y los resultados obtenidos.



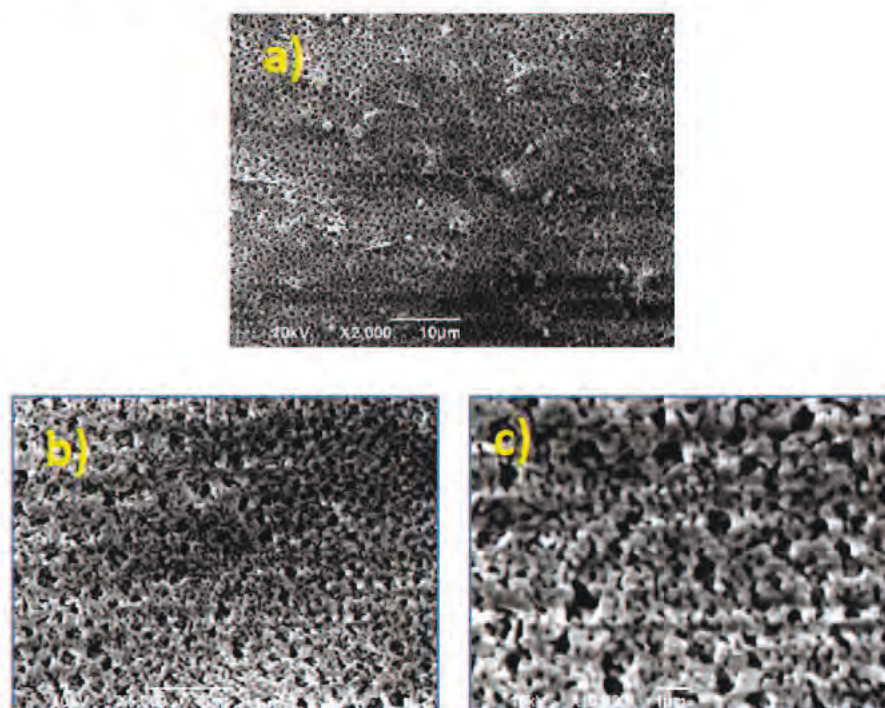
**Tabla 5.11.** Proporciones entre composite y aglomerante para estudios de adherencia de la mezcla cerámica. Homogeneización realizada en un molino de bolas a 500rpm durante 20min.

COMPOSITE (SLT-YSZ)	AGLOMERANTE	ADHERENCIA (SI/NO)	POROSIDAD
1	1	SI	Buena (Predominio poros $d < 1\mu\text{m}$ )
2	1	—	Excelente
1	2	SI	Delaminación

d → diámetro de poro

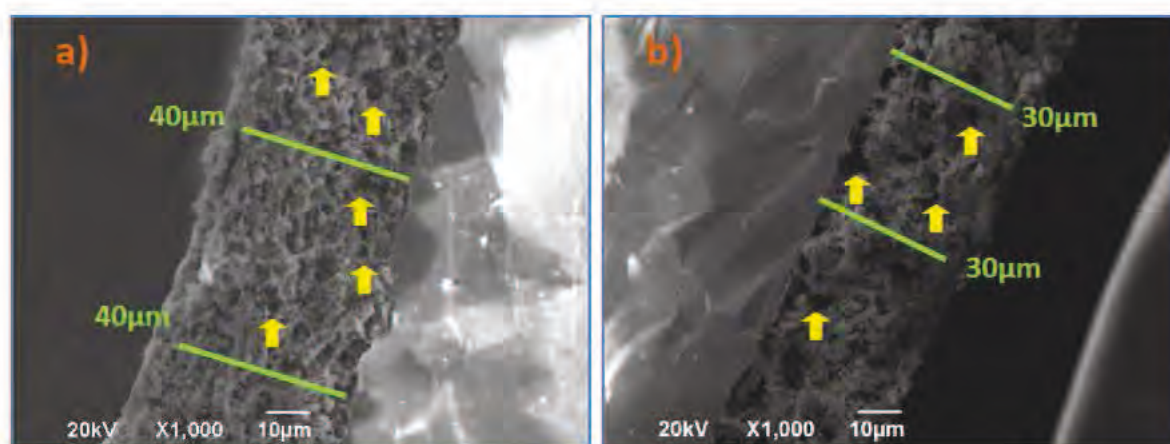
### Proporción 1:1 (aglomerante:cerámico (1:1 de YSZ:SLT))

Las micrografías recogidas en la siguiente *Fig.5.35*, reflejan una excelente porosidad de distribución homogénea por toda la superficie adherida. El tamaño de poro obtenido es inferior  $1\mu\text{m}$ . Se eliminan las microáreas densas presentes en aquellos productos cuya mezcla se realiza en mortero de ágata.



**Fig. 5.35.** Micrografías superficiales (SEM) de la mezcla 1:1 (aglomerante:composite) adherida a  $1200^{\circ}\text{C}$  (6h) sobre YSZ denso. Imágenes a: (a) 2000 aumentos. (b) 5000 aumentos. (c) 10000 aumentos.

Los estudios de adherencia confirman una buena adhesión entre el YSZ denso y la capa porosa de composite. Varias secciones transversales se incluyen en la Fig. 5.36. En ellas se puede observar cavidades muy superiores al  $\mu\text{m}$ . Como se ha explicado previamente, este resultado puede deberse al mayor porcentaje de aglomerante en la mezcla, lo que provoca que actúe también como formador de poro. Durante la calcinación se formarán mayores huecos en aquellas zonas donde se haya acumulado mayor cantidad.



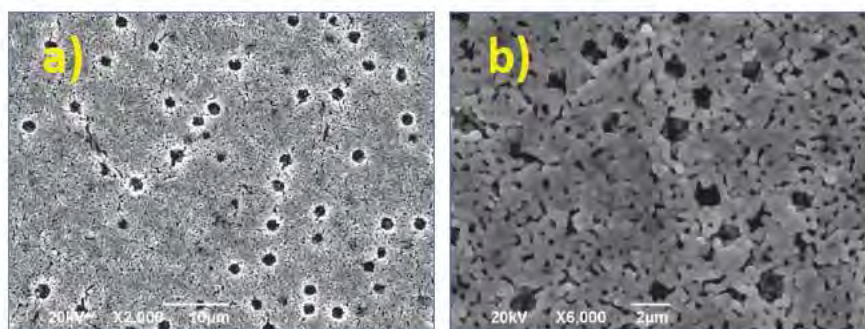
**Fig. 5.36.** Micrografías tomadas a las secciones transversales de los discos simétricos caracterizados electroquímicamente. (a)  $\text{YSZ-Sr}_{0,80}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . (b)  $\text{YSZ-Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Poros de tamaños muy superiores a la micra se señalan con flechas amarillas. Proporción 1:1 (aglomerante:composite).

### Proporción 1:2 (aglomerante:cerámico (1:1 de YSZ-SLT))

Tras un análisis superficial mediante SEM a los productos para mezclas con una mayor cantidad de cerámico, se deduce que el efecto logrado es el mismo que el obtenido cuando la mezcla se realiza de forma manual, se elaboran electrodos con una mayor densidad. Como se puede apreciar en la Fig. 5.37, se consigue una distribución bimodal por toda el área porosa con tamaños de poro que oscilan entre  $1\text{-}3\mu\text{m}$ , para los de mayores dimensiones, y otro grupo igual de importante con tamaño nanométrico;

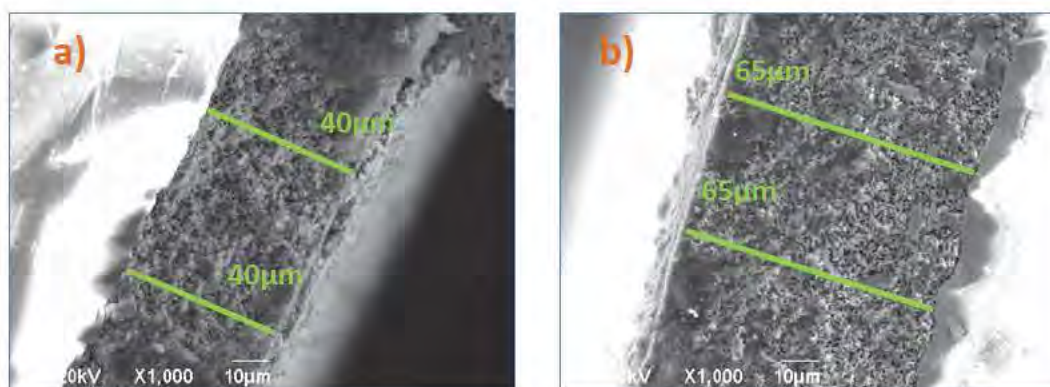


ambos distribuidos de forma homogénea por toda la superficie. El primero facilita la rápida canalización del gas a través del electrodo, mientras que los de menor tamaño incrementan la superficie activa. En este caso también se eliminan las microáreas densas presentes en los productos obtenidos en las primeras pruebas.



**Fig. 5.37.** Micrografías superficiales mediante SEM de la mezcla 1:2 (aglomerante:composite) adherida a 1200°C (6h) sobre YSZ denso. Imágenes a: (a) 2000 aumentos. (b) 6000 aumentos.

Igual que sucede en los ensayos previos, se confirma la buena adherencia entre elementos con estas proporciones. En la siguiente *Fig. 5.38* se incluyen las micrografías correspondientes a dos de las secciones transversales observadas. En ellas se puede apreciar la buena distribución porosa que se logra alcanzar de forma homogénea en todos los niveles de la capa.

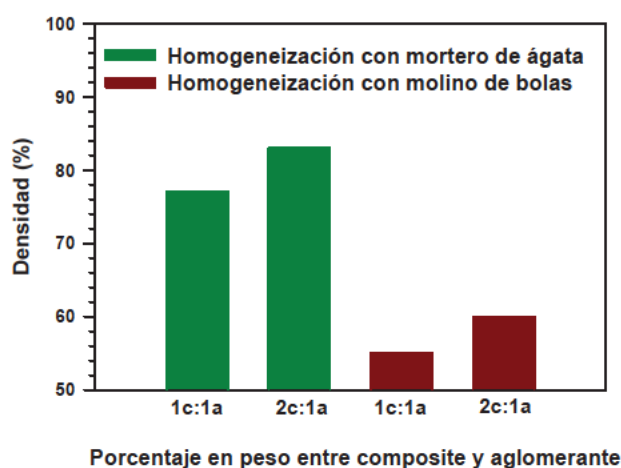


**Fig. 5.38.** Micrografías tomadas a las secciones transversales de los discos simétricos caracterizados electroquímicamente. (a) YSZ-Sr<sub>0,80</sub>La<sub>0,10</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. (b) YSZ-Sr<sub>0,40</sub>La<sub>0,40</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. Proporción 1:2 entre el aglomerante y el composite.

Por tanto, basándose en los análisis SEM, se puede confirmar que la mejor microestructura se consigue homogeneizando la mezcla con un molino de bolas y utilizando las relaciones 1:2 en peso entre aglomerante y composite respectivamente.

Comparando las micrografías de los estudios de adherencia libres de formador de poro de las (Fig. 5.27 y las imágenes  $a_1$  y  $a_2$  de la Fig. 5.31 para la mezcla utilizando el método manual; y la Fig. 5.35 y Fig. 5.37 para el molino de bolas) se puede comprobar que en cualquiera de los dos casos de estudio se aprecia una mejora considerable en la microestructura cuando se emplea el molino de bolas. Se consigue una distribución porosa mucho más homogénea y sobre todo se extiende a niveles más internos de la capa.

A continuación, en la Fig. 5.39, se representa en un diagrama de barras las diferentes densidades calculadas utilizando nuevamente el programa GIMP. Por colores se distingue el método seleccionado para la homogeneización de la mezcla.



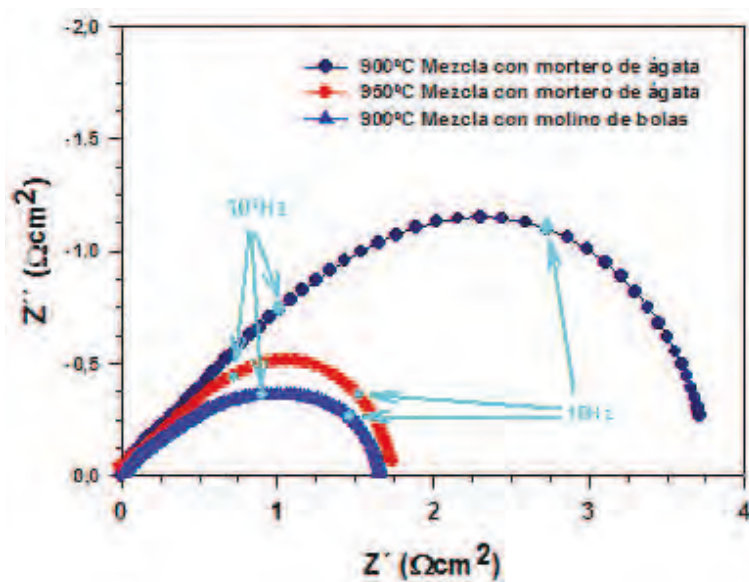
**Fig. 5.39.** Densidades (%) obtenidas, para las diferentes microestructuras superficiales estudiadas, en función del porcentaje en peso del aglomerante y composite, y del método seguido para la homogeneización de la mezcla.

Si se comparan los valores de densidad calculados, se puede comprobar que se consigue una menor porosidad con el método manual. Este resultado se traduce



directamente en una disminución del número de puntos activos y una menor eficiencia en la entrada/salida del gas. Como consecuencia, se pueden generar conclusiones erróneas sobre las propiedades electroquímicas del cerámico estudiado. Como se analizará más adelante, una mejor microestructura puede favorecer en gran medida la respuesta, ya que se reducen al máximo las posibles pérdidas de polarización por reacción.

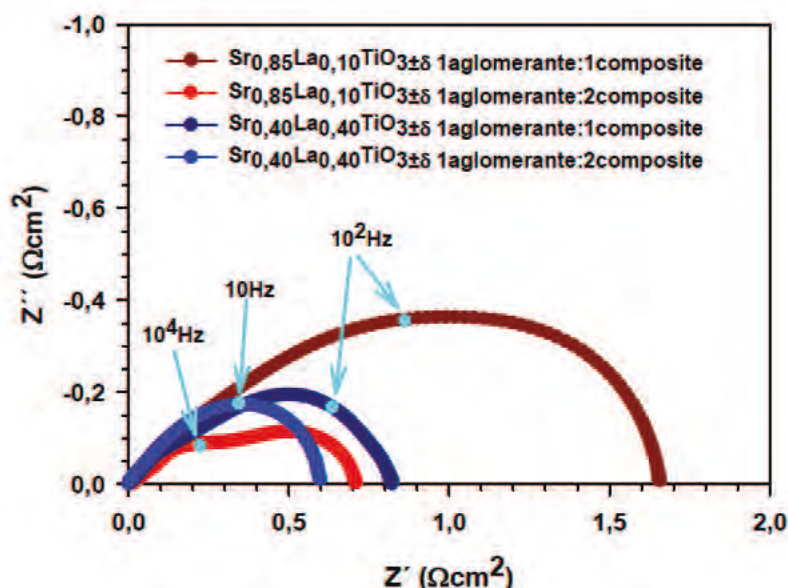
Para determinar la microestructura con la que se consiguen mejores resultados se llevan a cabo dos estudios. En primer lugar, se comparan los valores registrados entre discos elaborados con diferentes mecanismos de homogeneización de la mezcla a depositar. En el siguiente gráfico (Fig. 5.40) se determina (coincidiendo con las conclusiones fundadas por los estudios SEM) que se logra alcanzar una mejor microestructura cuando se muele la mezcla en el equipo previa deposición. Con este método se reduce el rango en los tamaños de partícula y se consigue una mejor homogeneización del composite y aglomerante, de tal forma que la distribución del cerámico por la superficie es más uniforme.



**Fig. 5.40.** Diagramas de Nyquist generados tras la medida de impedancia en  $\text{H}_2$  a las celdas simétricas Pt(colector)/SLT-YSZ(electrodo)/YSZ(electrolito) donde SLT= $\text{Sr}_{0.67}\text{La}_{0.33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Las proporciones en peso son: 1:1 aglomerante:composite (1:1 de YSZ:SLT).

En segundo lugar, se determina la conformación homogeneizada con molino de bolas más idónea para una posterior caracterización electroquímica. Los resultados experimentales (Fig. 5.41) indican que se alcanza una mejor respuesta con la relación 1:2 aglomerante:composite. A pesar de ser la proporción en la que se obtiene una porosidad ligeramente menor (un 5%) tras los estudios superficiales con el programa GIMP, las imágenes correspondientes a las secciones transversales revelan una peor calidad en niveles más internos; se pueden apreciar cavidades que impiden el transporte de masas, lo que explica unos valores menos satisfactorios. En varias publicaciones se puede apreciar cómo se mejora considerablemente la respuesta de la celda cuando se ha optimizado la microestructura del electrodo <sup>[195-196]</sup>.

Si se comparan los espesores logrados en los discos simétricos, Fig. 5.36 y Fig. 5.38, se deduce que es posible incrementar la eficiencia cuando se mejora la microestructura de la celda aunque se trabaje con capas de mayor espesor (como ocurre con los discos caracterizados de la fase  $\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ ).



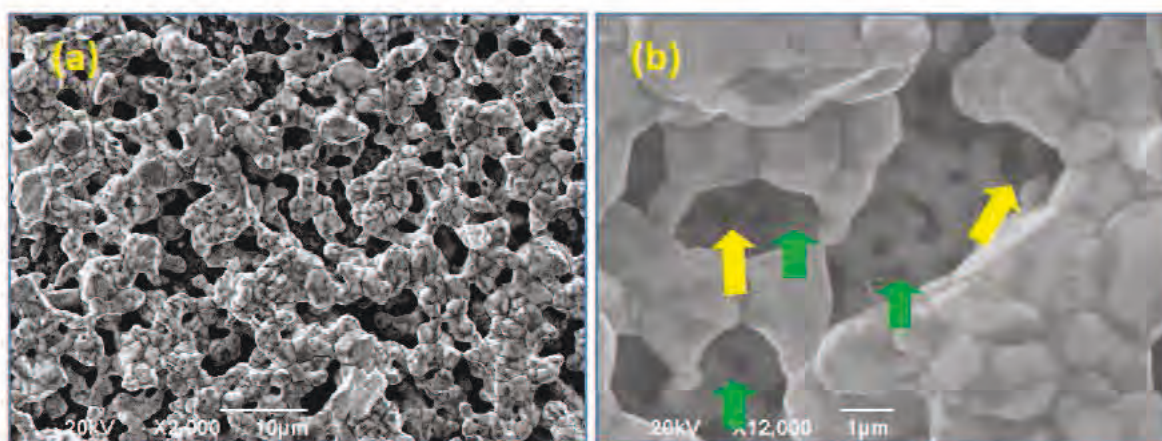
**Fig. 5.41.** Comparación de los diagramas de Nyquist obtenidos a 900°C en  $\text{H}_2$ . Celdas simétricas del tipo  $\text{Pt}(\text{colector})/\text{SLT-YSZ}(\text{electrodo})/\text{YSZ}(\text{electrolito})$  donde  $\text{SLT}=\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,1}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  o  $\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .



Este resultado resalta la gran importancia que tiene un análisis SEM a la textura superficial y la morfología de los electrodos a diferentes niveles de la capa. El uso de materiales orgánicos permite un mayor control de la distribución de los poros. Además de las tradicionales microesferas de C <sup>[196-197]</sup> y PMMA <sup>[198-199]</sup>, también se han encontrado en la bibliografía trabajos que permiten comparar otros materiales como posibles formadores de poro. Éstos son: el grafito, la sacarosa y el poliestireno <sup>[200]</sup>, y el grafito, negro de carbón y los almidones de patata y arroz <sup>[201]</sup>.

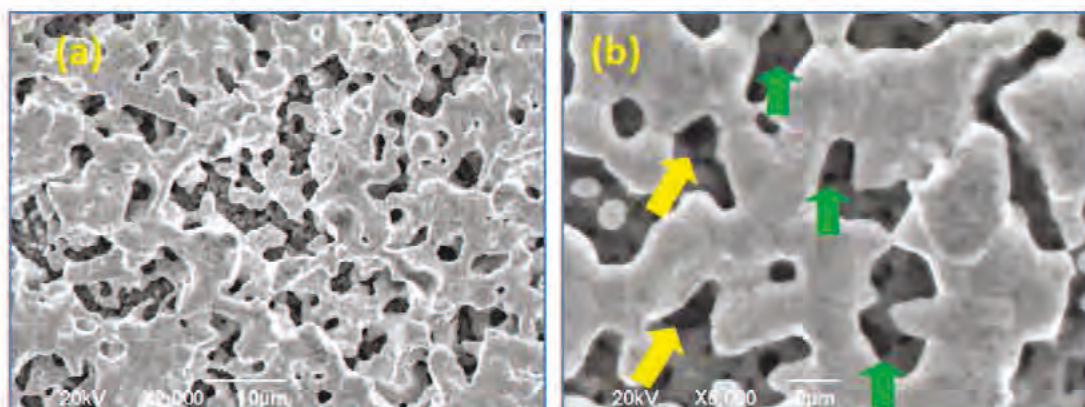
#### 5.3.4 Resistencia de polarización ( $R_p$ ) frente a la temperatura (T) en atmósfera controlada

Las micrografías SEM de los discos medidos a diferentes temperaturas en distintas atmósferas, revelan que la microestructura no se ve afectada por las diversas condiciones de medida. Como se puede apreciar en las imágenes contenidas en las Figs. 5.42-5.43, se mantiene la distribución bimodal con microporos (señalados con flechas amarillas) y nanoporos (flechas verdes).



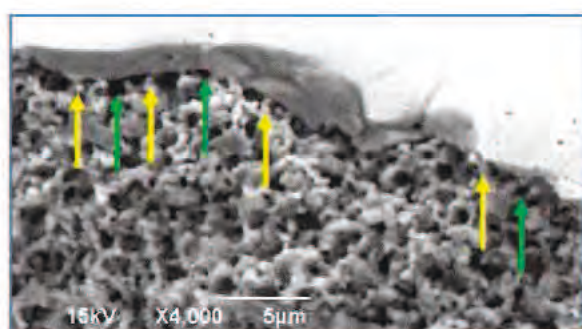
**Fig. 5.42.** Micrografías superficiales (SEM) del electrodo YSZ-Sr<sub>0,70</sub>La<sub>0,20</sub>TiO<sub>3±δ</sub> con colector de corriente de Pt. (a) 2000 aumentos. (b) 12000 aumentos. Microporos (flechas amarillas) y nanoporos (flechas verdes).





**Fig. 5.43.** Micrografías superficiales (SEM) del electrodo  $\text{YSZ-Sr}_{0.50}\text{La}_{0.33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  con colector de corriente de Pt. (a) 2000 aumentos. (b) 6000 aumentos. Microporos (flechas amarillas) y nanoporos (flechas verdes).

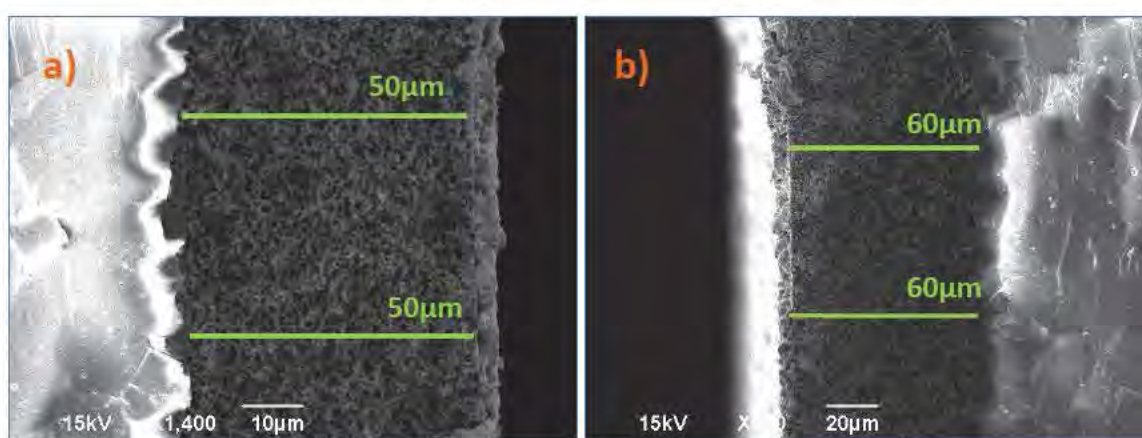
La siguiente imagen correspondiente a la sección transversal de la celda simétrica con un electrodo de composición  $\text{YSZ-Sr}_{0.50}\text{La}_{0.33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  (Fig. 5.44), representa el resultado general obtenido en el análisis realizado a las secciones transversales de los discos medidos. Se mantiene una correcta adherencia entre el electrolito y los electrodos (indicadas con flechas amarillas) sin que se observen procesos de degradación que puedan desembocar en delaminaciones, microgrietas, etc. También se puede destacar que se conserva la porosidad en áreas próximas al electrodo (indicado con flechas verdes) necesaria para una buena distribución del gas hasta las zonas más internas del mismo.



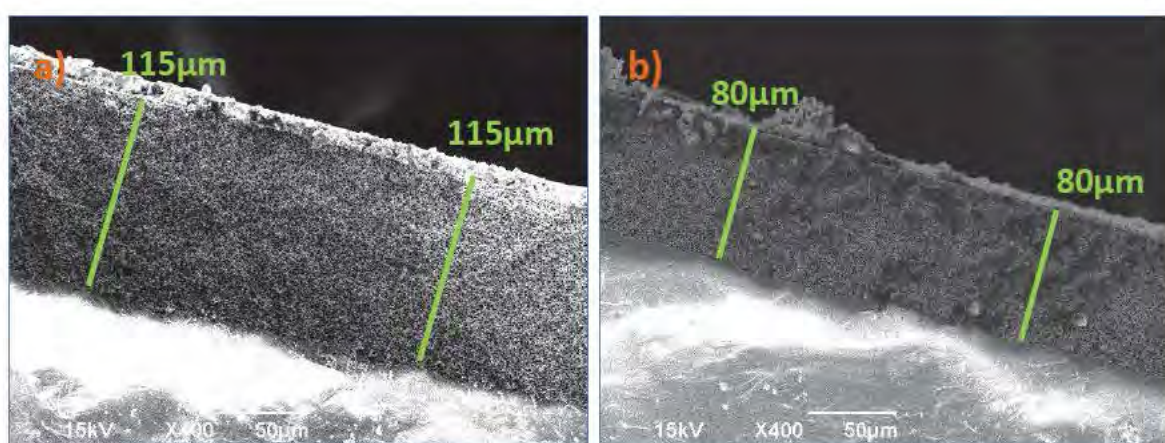
**Fig. 5.44.** Micrografía de la sección transversal del disco simétrico medido  $\text{YSZ-Sr}_{0.50}\text{La}_{0.33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .



Los espesores medidos se sitúan en torno a 50-60 $\mu\text{m}$  (ver Fig. 5.45), salvo para las especies  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y  $\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  que como se muestran en las imágenes contenidas en la Fig. 5.46 presentan valores de 115 $\mu\text{m}$  y 80 $\mu\text{m}$  respectivamente. Para conseguir reproducibilidad en este parámetro, se requiere del uso de técnicas como Tape casting, Screen-printing, Spin-coating o Spray-coating <sup>[27]</sup>. Se aprecia también una distribución de poro homogénea por toda la capa.



**Fig. 5.45.** Micrografías de las secciones transversales de los discos simétricos medidos utilizando Pt como colector de corriente. a)  $\text{YSZ-Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . b)  $\text{YSZ-Sr}_{0,85}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .



**Fig. 5.46.** Micrografías de las secciones transversales de los discos simétricos medidos utilizando Pt como colector de corriente. a)  $\text{YSZ-Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . b)  $\text{YSZ-Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .

Se han consultado publicaciones en las que parte de las composiciones investigadas se consideran como colectores de corriente; la fase  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  por Gross *et al.* en su trabajo <sup>[202]</sup> y los óxidos  $\text{Sr}_{0,80}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y  $\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  (en atmósferas reductoras) por Park *et al.* en el artículo <sup>[203]</sup>. Ello sugiere que las familias de compuestos estudiadas son buenos conductores eléctricos. Si se cumple esta premisa, los valores de  $R_s$  obtenidos tras la caracterización electroquímica del material en celdas simétricas deben estar causados únicamente por la contribución del electrolito, en este caso YSZ. Al tratarse de un conductor puramente iónico se esperan valores constantes a cada temperatura para una determinada atmósfera.

Para evitar dudas sobre si los resultados reflejados corresponden al uso del Pt (colector de corriente) y/o del YSZ (componente cerámico de electrodo), se incluyen en los gráficos los valores obtenidos en idénticas condiciones con el disco simétrico Pt(colector)/YSZ<sub>poroso</sub>(electrodo)/YSZ(electrolito); a partir de ahora se referirá en el texto como blanco. Las dimensiones que presentan las celdas caracterizadas son 0,11cmx 1,12cm<sup>2</sup> aproximadamente.

#### **5.3.4.1 Atmósfera de trabajo: aire**

En las siguientes figuras (Fig. 5.47-5.48), se puede apreciar que las impedancias detectadas a 900°C en los discos que contienen las fases estudiadas son mayores a las generadas por el blanco. Este resultado permite confirmar que, a pesar de los bajos valores de polarización observados, los óxidos investigados no presentan propiedades electrocatalíticas asociadas a la reducción del O<sub>2</sub>; por lo tanto, estos cerámicos no se pueden considerar como potenciales cátodos en dispositivos SOFCs.



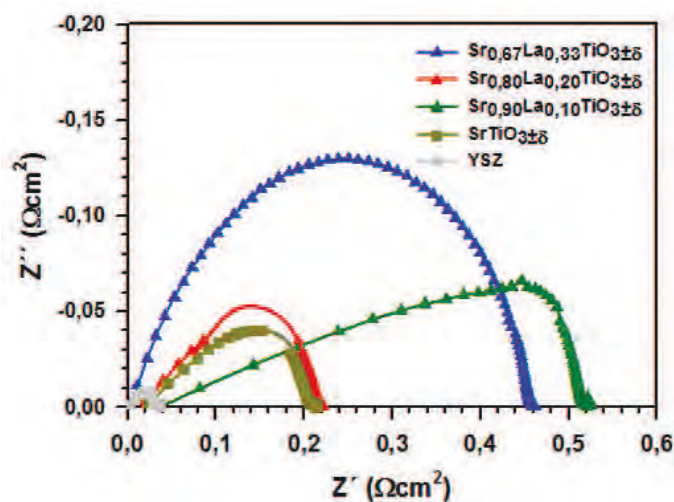


Fig. 5.47. Diagramas de Nyquist de la celda simétrica Pt(colector)/SLT-YSZ(electrodo)/YSZ(electrolito), donde SLT= $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  (con  $x=0; 0,10; 0,20$  y  $0,33$ ) medidos a  $900^\circ\text{C}$  en aire.

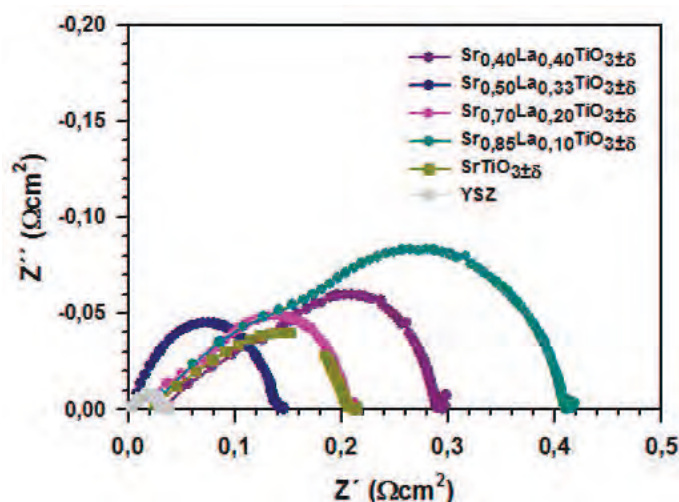
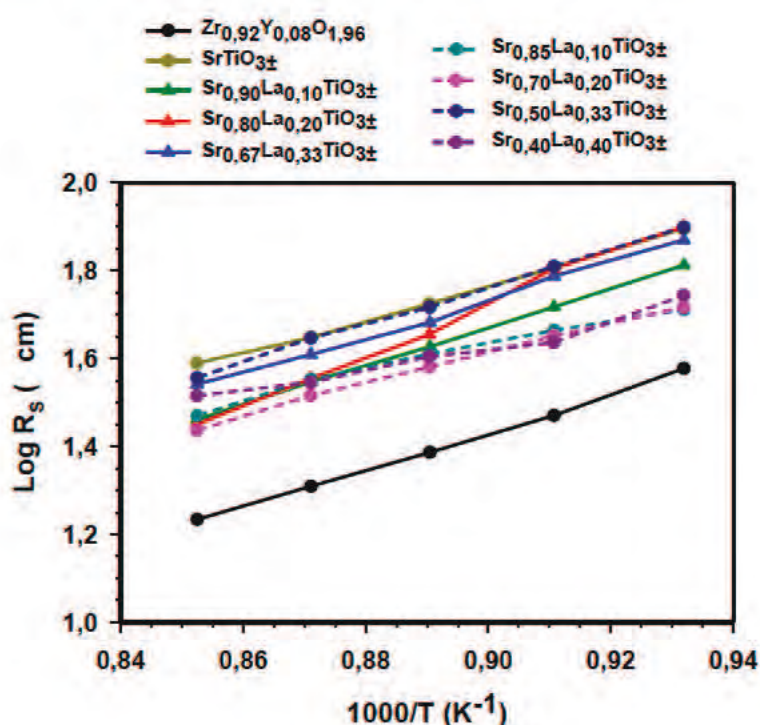


Fig. 5.48. Diagramas de Nyquist de la celda simétrica Pt(colector)/SLT-YSZ(electrodo)/YSZ(electrolito), donde SLT= $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  (con  $x=0; 0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ ) medidos a  $900^\circ\text{C}$  en aire.

Además de lo ya mencionado respecto al pobre rendimiento (en aire) de estas fases desde el punto de vista catalítico, debe mencionarse que, como se puede apreciar en la Fig. 5.49, las magnitudes de  $R_s$  obtenidas desde los  $900^\circ\text{C}$  hasta los  $800^\circ\text{C}$  (cada  $25^\circ\text{C}$ ) tras los ajustes, son muy superiores a los valores registrados para el blanco; por lo tanto, las

pérdidas óhmicas se deben a la contribución del electrolito y del electrodo. En otras palabras, la conductividad electrónica de los titanatos SLT en condiciones oxidantes es muy baja para considerar su posible uso como cátodo; este resultado coincide con las conclusiones generadas en los estudios de conductividad en aire estático en función de la temperatura (incluidos al inicio del presente capítulo). Sin embargo, fórmulas basadas en el  $(\text{Sr},\text{La})\text{TiO}_{3\pm\delta}$  pero sustituidas también en B por Ni <sup>[137]</sup> o Co <sup>[134]</sup>, se proponen como posibles candidatos cátodo en dispositivos SOFC.



**Fig. 5.49.** Representación  $\text{Log } R_s$  frente a  $1000/T$ , medido en aire, para celdas simétricas del tipo  $\text{Pt}(\text{colector})/\text{SLT-YSZ}(\text{electrodo})/\text{YSZ}(\text{electrolito})$ , donde  $\text{SLT}=\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  o  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  (con  $x=0;0,10; 0,20; 0,33$  y (sólo en la serie deficiente)  $0,40$ ).

En el gráfico de la Fig. 5.50, se puede observar que las  $R_p$  no mejoran en ninguno de los casos la respuesta del YSZ a ninguna de las temperaturas medidas. Como se indicó anteriormente, las composiciones estudiadas no presentan actividad catalítica en atmósferas oxidantes; se descarta la posible aplicación como componente electrodo en las condiciones indicadas.



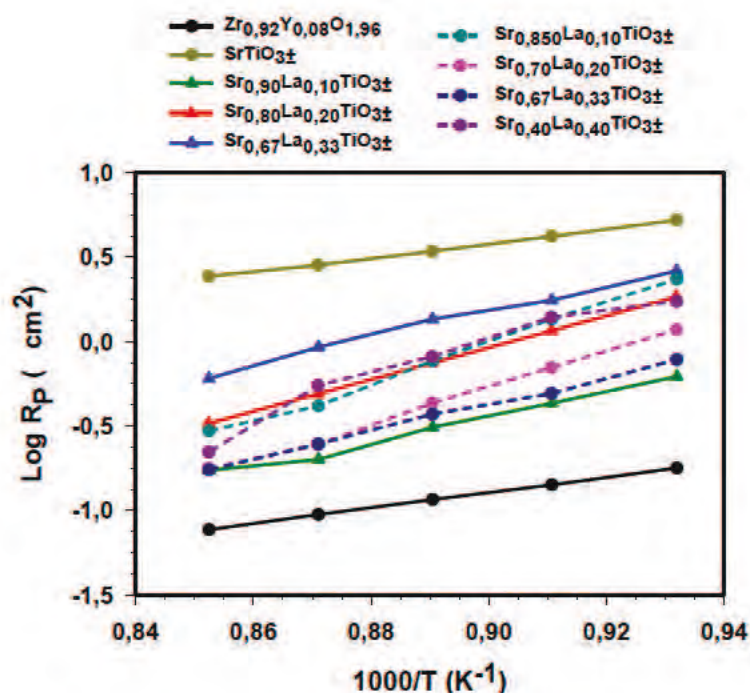


Fig. 5.50. Representación  $\text{Log } R_p$  frente a  $1000/T$ , medido en aire, para celdas simétricas del tipo  $\text{Pt}(\text{colector})/\text{SLT-YSZ}(\text{electrodo})/\text{YSZ}(\text{electrolito})$ , donde  $\text{SLT}=\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  o  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  (con  $x=0,0,10; 0,20; 0,33$  y (sólo en la serie deficiente)  $0,40$ ).

Las diferentes  $E_a$  en aire vienen recogidas en la *Tabla 5.12*. Los valores obtenidos son similares en los miembros de una misma familia, con la excepción del titanato deficiente en A con  $x=0,30$  ( $E_a \approx 1,6\text{eV}$ ) cuya magnitud es muy próxima a los logrados para la serie estequiométrica ( $1,3\text{eV} \leq E_a \leq 1,6\text{eV}$ ). De los datos calculados se deduce que la sustitución con La produce en la respuesta electroquímica una mayor dependencia con la temperatura.

Tabla 5.12. Energía de activación calculada para los diferentes ensayos realizados en aire.

FASE	$E_a$ (eV)	FASE	$E_a$ (eV)	FASE	$E_a$ (eV)
$\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}$	0,905	$\text{Sr}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	1,382	$\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	2,250
$\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$	0,837	$\text{Sr}_{0,80}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	1,550	$\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	2,103
		$\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	1,547	$\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	1,603
				$\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	2,023



#### 5.3.4.2 Atmósfera de trabajo: 5% de H<sub>2</sub> en Ar.

En condiciones reductoras se puede apreciar claramente que el titanato de Sr y derivados presentan propiedades electrocatalíticas en presencia de H<sub>2</sub>, ya que las resistencias de polarización son mucho menores que en el caso del blanco. Además, el aumento gradual en el contenido de La tiene un efecto beneficioso para la oxidación del combustible. De las siguientes figuras (Figs. 5.51-5.52) se puede confirmar que este efecto se logra en ambos sistemas a 900°C. Si se comparan los resultados dentro de la familia estudiada, las magnitudes más significativas son las logradas por el titanato de mayor sustitución, con una  $R_p=0,89\Omega\text{cm}^2$  para  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y  $R_p=0,77\Omega\text{cm}^2$  para  $\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .

Los diagramas de Nyquist muestran arcos bastante anchos que se ajustan a circuitos con varias combinaciones  $R_i\text{CPE}_i$ . Cada elemento representa un proceso/etapa en el electrodo para completar la reacción global del ánodo. La interpretación de los posibles mecanismos de reacción en los óxidos cerámicos de un electrodo SOFC es compleja; los estudios basados en los procesos catalíticos en el ánodo son escasos. Etapas de adsorción del combustible, transferencia de carga ( $e^-$ ), difusión de especies ( $\text{H}^+$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{H}_2$  y/o  $\text{H}_2\text{O}$ ) y desorción del producto ( $\text{H}_2\text{O}$ ) son los posibles procesos llevados a cabo. En términos generales se indica que los procesos de transferencia de carga son mucho más rápidos que los de adsorción y difusión. También los arcos generados a altas frecuencias son más dependientes de la microestructura [204-205].

En el ajuste realizado a los diferentes diagramas, se obtienen unos circuitos con dos elementos  $R_i\text{CPE}_i$  en el caso del  $\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$  [ $\text{LR}_1(\text{R}_2\text{CPE}_2)(\text{R}_3\text{CPE}_3)$ ]; siendo L la inductancia generada por los hilos de la celda y la  $\text{R}_1$  la resistencia óhmica del electrolito, electrodo y los cables. Como se indicó en el capítulo 3, las combinaciones  $R_i\text{CPE}_i$  corresponden con la resistencia y el elemento de fase constante asociado al proceso limitante que perjudica la respuesta del material.

Sin embargo, en las fórmulas con La se requieren tres  $[LR_1(R_2CPE_2)(R_3CPE_3)(R_4CPE_4)]$  para una correcta interpretación. En el titanato con  $x=0$ , la respuesta del electrodo es dominada por el proceso  $R_3CPE_3$ ; las  $R_p$  alcanzadas superan las correspondientes al elemento  $R_2CPE_2$  en un 36% aprox. a altas temperaturas ( $900^\circ\text{C}$ ), mientras que esa diferencia crece un 5% al descender  $100^\circ\text{C}$ . Los valores  $CPE_3$  ( $10^{-3}\text{Fcm}^{-1}$ ) que describen el comportamiento de la combinación ( $R_3CPE_3$ ) son sustancialmente más altos que el correspondiente al  $CPE_2$  ( $10^{-5}\text{Fcm}^{-1}$ ).

Por otro lado, en el caso de las especies con La, destaca uno de los procesos sobre el resto. A  $900^\circ\text{C}$  los valores de resistencia que describen esta etapa gobiernan, respecto a la  $R_p$  total, un 55, 60 y 73% (en los óxidos estequiométricos con  $x=0,10$ ;  $0,20$  y  $0,33$ ) y un 45, 58, 67 y 60% ( $\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ ,  $\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ ,  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y  $\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  respectivamente); las magnitudes CPE se encuentra en torno a  $10^{-3}\text{Fcm}^{-1}$  aprox.).

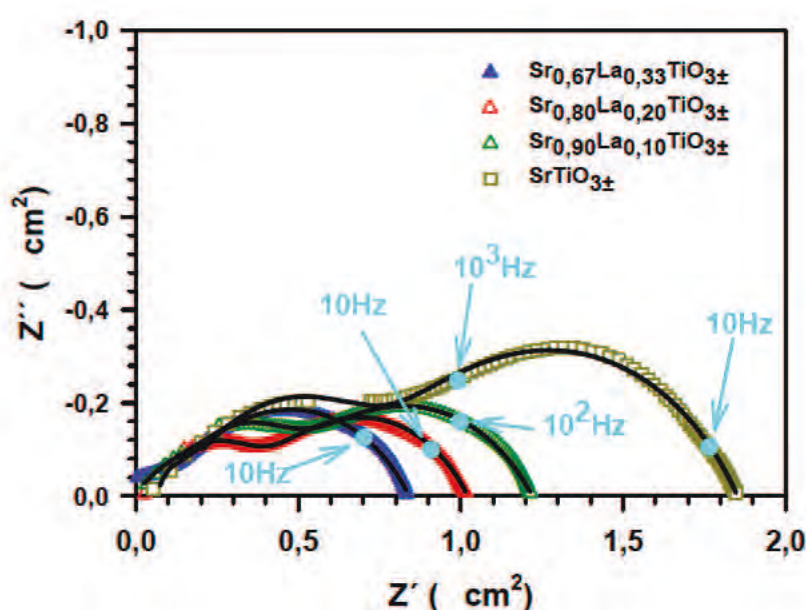
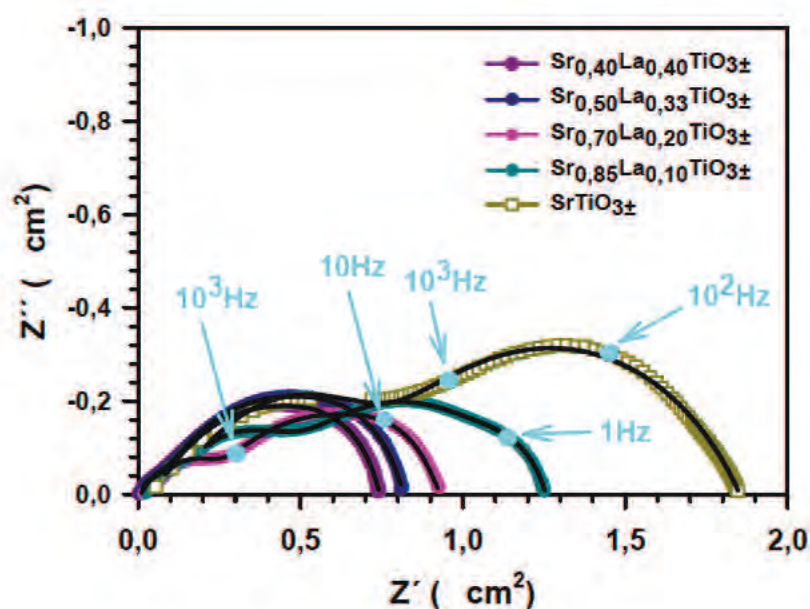


Fig. 5.51. Diagramas de Nyquist de la celda simétrica Pt(colector)/SLT-YSZ(electrodo)/YSZ(electrolito), donde  $\text{SLT}=\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0$ ;  $0,10$ ;  $0,20$  y  $0,33$ ) medidos a  $900^\circ\text{C}$  en una atmósfera de composición 5% de  $\text{H}_2$  en Ar. Se puede observar que los ajustes del modelo (línea continua) respecto a los datos experimentales (símbolo) son muy buenos.



Los posibles efectos que se consideran en los diferentes procesos se pueden englobar en dos categorías: cinéticos o geométricos. Teniendo en cuenta que la microestructura y el espesor de los electrodos son similares en todos los casos, este factor se descarta. Con esa diferencia entre circuitos, teniendo en cuenta esta conclusión y que el La no posee par rédox que active reacciones reductoras, se puede indicar que el lantánido interviene en los procesos catalíticos; se puede añadir que de manera positiva ya que, como se ha indicado, las propiedades electroquímicas mejoran en fórmulas con mayor concentración (aunque añada un nuevo proceso a la electroquímica del electrodo ( $R_4CPE_4$ )).



**Fig. 5.52.** Diagramas de Nyquist de la celda simétrica Pt(colector)/SLT-YSZ(electrodo)/YSZ(electrolito), donde  $SLT = Sr_{1-(3x/2)}La_xTiO_{3\pm 5}$  ( $x=0; 0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ ) medidos a  $900^\circ C$  en una atmósfera de composición 5% de  $H_2$  en Ar. Se puede observar que los ajustes del modelo (línea continua) respecto a los datos experimentales (símbolo) son muy buenos.

A continuación en la Fig. 5.53 se representan las  $R_s$  obtenidas en las medidas de impedancia realizadas desde los  $900-800^\circ C$  cada  $25^\circ C$  en 5% de  $H_2$  en Ar. Contrario al resultado encontrado en los estudios llevados a cabo en condiciones oxidantes, en atmósferas con un ligero carácter reductor se mejora considerablemente las resistencias



logradas; se produce una excepción en el titanato sin sustituir que mantiene el mismo comportamiento que en aire. Se puede indicar que en las composiciones con La las pérdidas óhmicas asociadas al electrodo son mínimas y existe un buen contacto eléctrico entre el electrodo y el electrolito.

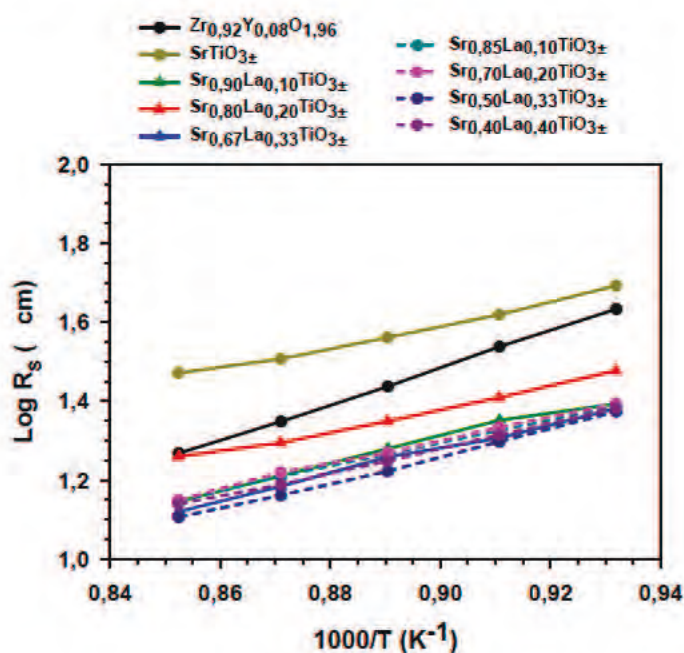
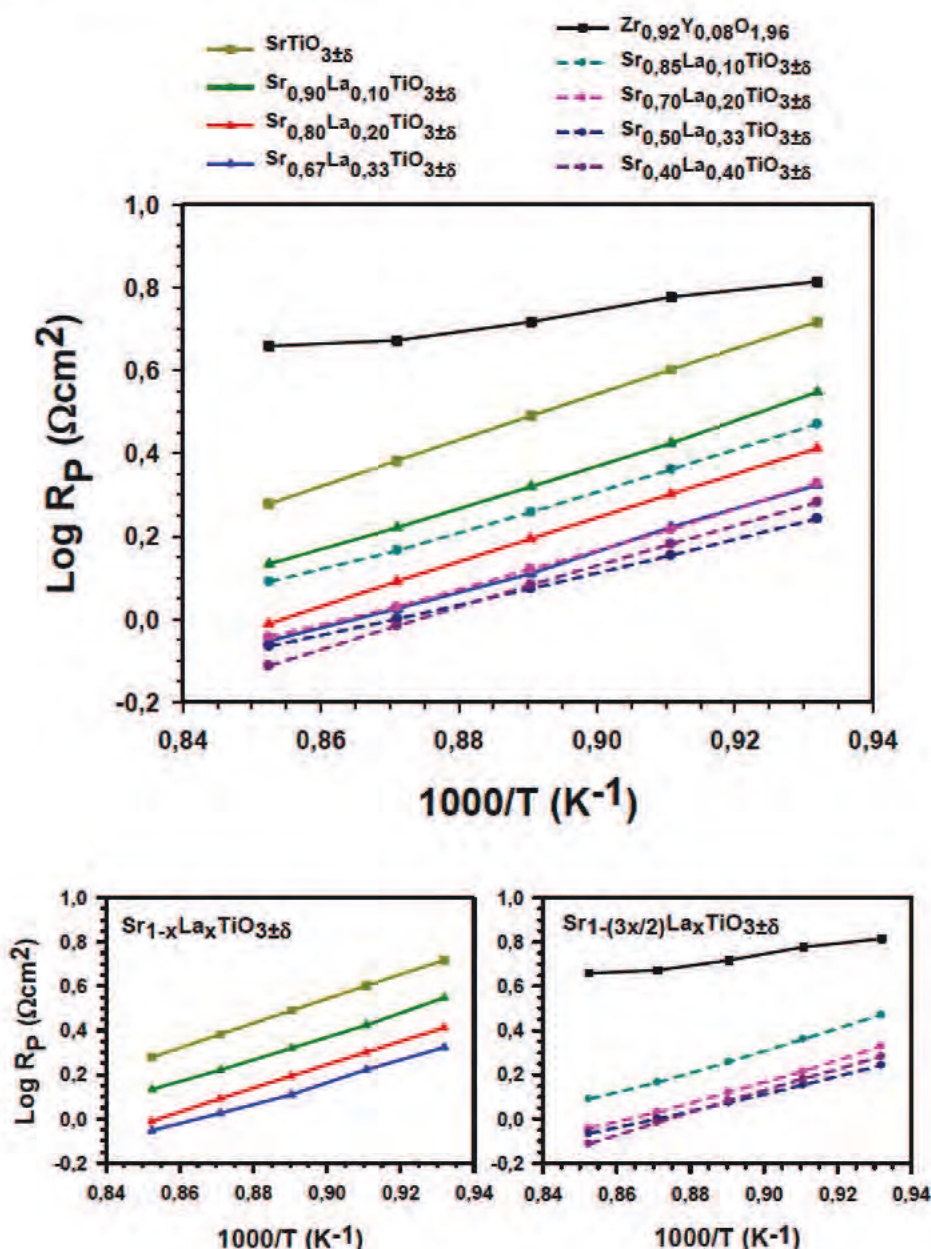


Fig. 5.53. Representación  $\text{Log } R_s$  frente a  $1000/T$ , medido en 5% de  $\text{H}_2$  en Ar, para celdas simétricas del tipo  $\text{Pt}(\text{colector})/\text{SLT-YSZ}(\text{electrodo})/\text{YSZ}(\text{electrolito})$ , donde  $\text{SLT}=\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  o  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  (con  $x=0,10; 0,20; 0,33$  y (sólo en la serie deficiente)  $0,40$ ).

De la Fig. 5.54 se deduce que la tendencia detectada a  $900^\circ\text{C}$ , dentro de las series, se traslada al resto de temperaturas. Se observa que la respuesta empeora cuando el sistema trabaja en condiciones más suaves. También se aprecia que la  $R_p$  sigue disminuyendo con la sustitución para un mismo valor de  $T$ .

Modestos resultados ( $0,77\Omega\text{cm}^2(\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}) \leq R_p \leq 1,90\Omega\text{cm}^2(\text{SrTiO}_{3\pm\delta})$  aprox.) pueden estar relacionados con la lenta cinética de reducción de los diferentes titanatos (como se analizó en el capítulo 4); bajas concentraciones del portador de carga ( $\text{Ti}^{3+}$ ) implica una conducción eléctrica limitada que se traducen, aunque sea de manera indirecta, en altas  $R_p$ .

Si se compara entre familias, las magnitudes logradas para un mismo valor de  $x$ , se puede apreciar una mejor respuesta en aquellas fases deficientes. Este resultado indica que las fórmulas con vacantes en A presentan mayor actividad electrocatalítica, en  $H_2$  diluido, que los óxidos de la familia  $Sr_{1-x}La_xTiO_{3\pm\delta}$ .



**Fig. 5.54.** Representación  $\log R_p$  frente a  $1000/T$ , medido en 5% de  $H_2$  en Ar, para celdas simétricas del tipo Pt(colector)/SLT-YSZ(electrodo)/YSZ(electrolito), donde SLT= $Sr_{1-x}La_xTiO_{3\pm\delta}$  o  $Sr_{1-(3x/2)}La_xTiO_{3\pm\delta}$  (con  $x=0,0,10; 0,20; 0,33$  y (sólo en la serie deficiente)  $0,40$ ).

A continuación, en la *Tabla 5.13*, se incluyen las energías de activación calculadas a partir de las pendientes de la recta que siguen una tendencia de tipo Arrhenius. Se deduce que el sistema  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  presenta una menor dependencia con la temperatura; aunque las diferencias encontradas no son muy significativas.

**Tabla 5.13.** Energía de activación calculada para los diferentes ensayos realizados en 5% de  $\text{H}_2$  en Ar.

FASE	Ea (eV)	FASE	Ea (eV)	FASE	Ea (eV)
$\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1.96}$	0,416	$\text{Sr}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	1,033	$\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	0,957
$\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$	1,098	$\text{Sr}_{0,80}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	1,056	$\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	0,929
		$\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	0,948	$\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	0,769
				$\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	0,985

#### 5.3.4.3 Atmósfera de trabajo: $\text{H}_2$

En primer lugar se debe destacar que, las  $R_p$  registradas en los titanatos SLT, mejoran considerablemente la respuesta del blanco y del  $\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$  cuando se trabaja en  $\text{H}_2$ . Las diferencias encontradas entre el cerámico con  $x=0$  y las especies con La son considerablemente mayores en este caso. Si se comparan las magnitudes obtenidas en ambas atmósferas reductoras, el resultado es una mejora del 40% con la sustitución. Mientras que en una atmósfera de composición 5% de  $\text{H}_2$  en Ar la variación es de un  $1,01\Omega\text{cm}^2$  (entre los óxidos estequiométricos con  $x=0$  y  $x=0,33$ ), en  $\text{H}_2$  la  $\Delta R_p$  es igual a  $1,67\Omega\text{cm}^2$ . Este resultado es comprensible, una mayor concentración de reactivo da lugar a un incremento de la actividad.

En la *Fig. 5.55* se puede apreciar que, igual que ocurre en los estudios llevados a cabo para la serie estequiométrica en  $\text{H}_2$  diluido, el cerámico  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  es el que ofrece mejores propiedades electroquímicas en condiciones fuertemente reductoras con un valor  $R_p$  igual a  $0,73\Omega\text{cm}^2$ ; una magnitud aceptable si comparamos con los trabajos publicados para ánodos de composición  $\text{La}_2\text{Sr}_4\text{Ti}_6\text{O}$  <sup>[184]</sup>,  $\text{La}_4\text{Sr}_{n-4}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$  <sup>[154]</sup>, pero lejos del



objetivo deseable  $0,10\text{-}0,20\Omega\text{cm}^2$  alcanzados por otras fórmulas basadas en titanatos de Sr, como las sustituidas en A y B  $\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{11}\text{Mn}_{0,50}\text{Ga}_{0,50}\text{O}_{37,5}$  [108,139].

Nuevamente, en el ajuste realizado a los diferentes diagramas de Nyquist, se obtienen unos circuitos con dos elementos  $R_i\text{CPE}_i$  en el óxido sin sustituir  $[\text{LR}_1(\text{R}_2\text{CPE}_2)(\text{R}_3\text{CPE}_3)]$  y tres en el resto de fases  $[\text{LR}_1(\text{R}_2\text{CPE}_2)(\text{R}_3\text{CPE}_3)(\text{R}_4\text{CPE}_4)]$ . En primer lugar, para el  $\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$ , la respuesta del electrodo es dominada por ambos procesos, las resistencias obtenidas son similares (aportan un 50% aprox.); sin embargo se sigue manteniendo la diferencia entre los valores  $\text{CPE}_i$ .

En segundo lugar, igual que ocurre a  $900^\circ\text{C}$  en atmosfera diluida, el proceso limitante domina de forma creciente con la sustitución, aunque en este caso, la variación en las especies estequiométricas es más leve. Para el sistema  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  (excepto  $x=0$ ) se tiene una contribución del 48, 48 y 53% respecto a la  $R_p$  total, y un 44 y 57% para  $x=0,20$  y  $0,33$  en la familia deficiente en A. Sin embargo se determina que son dos los procesos que destacan en las fases  $\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y  $\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  con un 39 y 48% cada uno respectivamente.

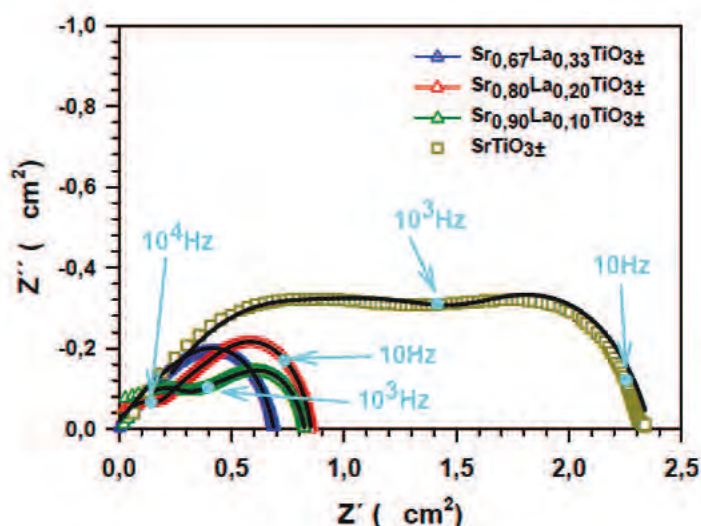


Fig. 5.55. Diagramas de Nyquist de la celda simétrica Pt(colector)/SLT-YSZ(electrodo)/YSZ(electrolito), donde  $\text{SLT}=\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0;0,10; 0,20$  y  $0,33$ ) medidos a  $900^\circ\text{C}$  en  $\text{H}_2$ . Se puede observar que los ajustes del modelo (línea continua) respecto a los datos experimentales (símbolo) son muy buenos.

De los diagramas de Nyquist contenidos en la Fig. 5.56, se puede deducir que en el caso de las especies deficientes en A, son los titanatos con  $x=0,20$  y  $0,33$  las que ofrecen mayor actividad con unos valores de  $0,47\Omega\text{cm}^2$  y  $0,45\Omega\text{cm}^2$  respectivamente, valores que se acercan a los  $0,10\text{-}0,15\Omega\text{cm}^2$  que marcan como objetivo los fabricantes, aunque todavía un tanto elevados.

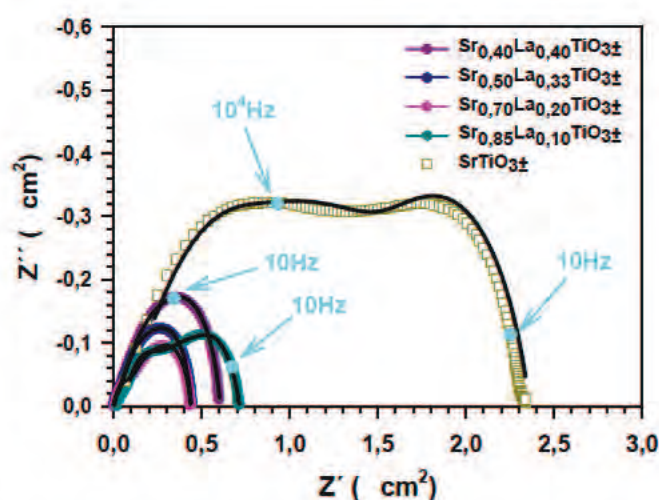


Fig. 5.56. Diagramas de Nyquist de la celda simétrica Pt(colector)/SLT-YSZ(electrodo)/YSZ(electrolito), donde  $\text{SLT}=\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0; 0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ ) medidos a  $900^\circ\text{C}$  en  $\text{H}_2$ . Se puede observar que los ajustes del modelo (línea continua) respecto a los datos experimentales (símbolo) son muy buenos.

El óxido  $\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ , aunque mejora la respuesta obtenida en 5% de  $\text{H}_2$  en Ar, se desvía de la tendencia esperada en  $\text{H}_2$ . Se descarta el factor microestructural correspondiente a la porosidad (que, como se indicó al inicio del apartado mediante análisis SEM, se comprueba su estabilidad tras aplicar los diferentes tratamientos) y se analiza el posible efecto del espesor medido.

Como se analizó anteriormente, las imágenes de las secciones transversales recogidas en la Fig. 5.46 revelan que los discos medidos para los cerámicos  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y  $\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  presentan unos espesores mucho mayores a los medidos en el resto de muestras (entre  $50\text{-}60\mu\text{m}$ ); por tanto, las magnitudes de  $R_p$  en discos simétricos con dimensiones comparables al resto de fases, deberían ser mejores

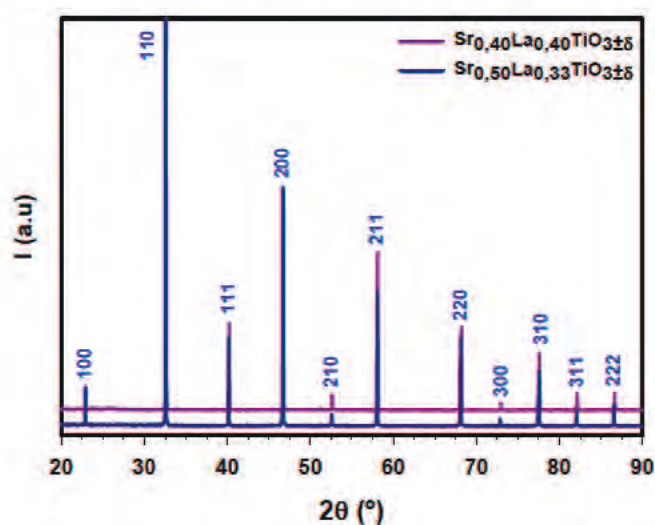


que los valores representados (sin perderse la tendencia observada en  $H_2$  diluido). Capas más gruesas de electrodo conlleva mayores pérdidas. Al tratarse del mismo disco medido en la anterior atmósfera y siendo en ese caso la especie con mejor respuesta, se descarta que el resultado proceda de tal parámetro.

Por lo tanto, el valor  $R_p$  asignado a la especie deficiente en A con  $x=0,40$ , sugiere una posible degradación del óxido en atmósferas muy reductoras. Para comprobar esta hipótesis, se aplica sobre polvo de muestra un tratamiento térmico a  $900^\circ C$  durante 6h en  $H_2$  puro.

#### Difracción de rayos X (XRD) de las muestras $Sr_{0,50}La_{0,33}TiO_{3\pm\delta}$ y $Sr_{0,40}La_{0,40}TiO_{3\pm\delta}$ tratados en $H_2$

En base a las conclusiones logradas mediante los estudios TEM sobre la microestructura, que indican claramente la existencia de una superestructura en los titanatos deficientes en A con  $x=0,33$  y  $0,40$ , se incluye también este óxido ( $Sr_{0,50}La_{0,33}TiO_{3\pm\delta}$ ) en el ensayo. En la Fig. 5.57 y la Tabla 5.14 están contenidos los difractogramas generados por XRD y los datos cristalográficos calculados tras el ajuste.



**Fig. 5.57.** Difractogramas de XRD de los productos  $Sr_{0,50}La_{0,33}TiO_{3\pm\delta}$  y  $Sr_{0,40}La_{0,40}TiO_{3\pm\delta}$  tratados a  $900^\circ C$  durante 6h en  $H_2$ .



Como puede comprobarse, ambos compuestos se mantienen estables y conservan el tipo de estructura (Pm-3m). Si se analizan los volúmenes obtenidos, la tendencia coincide con los resultados expuestos en el capítulo 4; un mayor número de vacantes conlleva menores magnitudes en el tamaño de la celda unidad.

**Tabla 5.14.** Parámetros cristalográficos de los cerámicos  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y  $\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  tras ser reducidos en  $\text{H}_2$  a  $900^\circ\text{C}$  durante 6h.

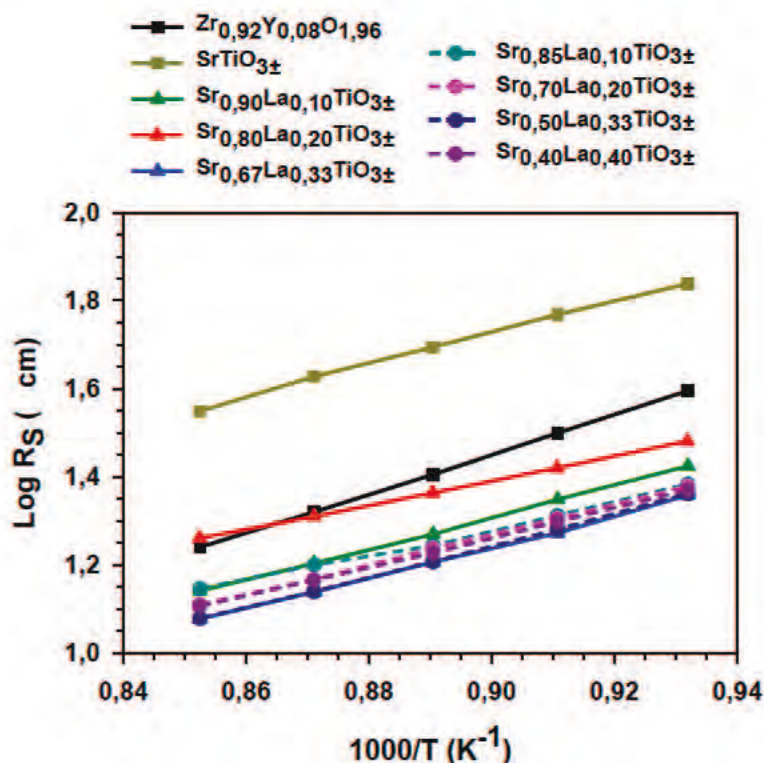
	$\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	$\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$
<b>Red de Bravais</b>	Cúbico Primitivo	Cúbico Primitivo
<b>Grupo espacial</b>	Pm-3m	Pm-3m
<b>a = b = c (Å)</b>	3,8897(5)	3,8853(7)
<b><math>\alpha = \beta = \gamma</math> (°)</b>	90	90
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	58,85	58,65

Considerando los datos aportados en el subapartado e incluyendo los resultados obtenidos en las pruebas de compatibilidad entre los cerámicos SLT e YSZ, se deduce que la pérdida de efectividad en la fase deficiente en A con  $x=0,40$  no se debe ni a la degradación de la fase ni a la reacción con el YSZ. Se sugiere que este cambio de tendencia en los valores de  $R_p$  puede ser debido a la microestructura del compuesto (detectado por TEM).

De igual manera, a pesar de haber relacionado el valor de  $R_p$  (de la fase deficiente en A con  $x=0,33$ ) con factores microestructurales del disco medido, no se puede descartar que dicho resultado esté influenciado también por la microestructura del titanato. Es por ello por lo que se selecciona el  $\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  para la caracterización en una celda completa.

Como se puede apreciar en la Fig. 5.58, igual que ocurre en  $\text{H}_2$  diluido, se mejoran las  $R_s$  de los cerámicos sustituidos; lo que indica que existe un buen contacto eléctrico entre componentes de la celda. Sin embargo, el resultado obtenido para el óxido libre de La

( $x=0$ ) se diferencia mucho de los resultados alcanzados para el SLT. Este comportamiento coincide con las grandes diferencias logradas en las conductividades cuando se trabaja en ambiente reductor (medidas  $\text{Log } \sigma / \rho \text{O}_2$ ). Como se estudió previamente las magnitudes logradas para las especies con La difieren mucho de las correspondientes al  $\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$ .



**Fig. 5.58.** Representación  $\text{Log } R_s$  frente a  $1000/T$ , medido en  $\text{H}_2$ , para celdas simétricas del tipo  $\text{Pt}(\text{colector})/\text{SLT-YSZ}(\text{electrodo})/\text{YSZ}(\text{electrolito})$ , donde  $\text{SLT}=\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  o  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  (con  $x=0;0,10; 0,20; 0,33$  y (sólo en la serie deficiente)  $0,40$ ).

Como es de esperar, los valores más prometedores fueron los alcanzados a mayor temperatura,  $900^\circ\text{C}$  (condiciones más energéticas favorecen el transporte de masas en los materiales semiconductores). Al tratarse de una atmósfera con una mayor concentración del gas activo (de un 5% al 100%) se espera mejorar la respuesta conseguida para una atmósfera diluida. Experimentalmente se ha comprobado, como se puede apreciar en la siguiente Fig. 5.59, que las  $R_p$  son inferiores a las obtenidas en 5% de

H<sub>2</sub> en Ar condiciones para una misma fase y temperatura. En este caso el rango es de  $0,45\Omega\text{cm}^2(\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}) \leq R_p \leq 0,90\Omega\text{cm}^2(\text{Sr}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta})$ ; no se ha considerado el SrTiO<sub>3±δ</sub>.

De igual modo que en el anterior estudio, las R<sub>p</sub> logradas indican que las propiedades electrocatalíticas que presentan los óxidos cuaternarios mejoran los resultados alcanzados para el blanco y el SrTiO<sub>3±δ</sub>, y se ven afectadas negativamente cuando se trabaja en condiciones menos energéticas. Igual que se sucede en el anterior estudio (H<sub>2</sub> diluido), los circuitos equivalente logrados para las especies con La son del tipo LR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>CPE<sub>2</sub>R<sub>3</sub>CPE<sub>3</sub>R<sub>4</sub>CPE<sub>4</sub>, mientras que para el SrTiO<sub>3±δ</sub> es de la forma LR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>CPE<sub>2</sub>R<sub>3</sub>CPE<sub>3</sub>.

El objetivo de mejorar con la sustitución de Sr por La las prestaciones en el SrTiO<sub>3±δ</sub> para futuras aplicaciones como materiales ánodo en pilas SOFC se ve cumplido. Se debe tener en cuenta que no se han realizado reducciones previas a la caracterización electroquímica.

Considerando las medidas de conductividad en atmósferas reductoras (Logσ/ρO<sub>2</sub>) (donde se concluye que en términos generales se lleva a cabo una mejor conducción en los óxidos de fórmula Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub>, y teniendo en cuenta los análisis TGA donde se determina una lenta cinética de reducción en todas las fases sustituidas), se puede sugerir la posibilidad de reducir las resistencias acondicionando la celda antes de medir con una pre-reducción (si las magnitudes logradas están limitadas por el transporte eléctrico a través del electrodo). Aun así, los resultados experimentales parecen indicar unas mejores propiedades electrocatalíticas en la serie Sr<sub>1-(3x/2)</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub>, y por tanto una mayor activación en la oxidación del H<sub>2</sub>.



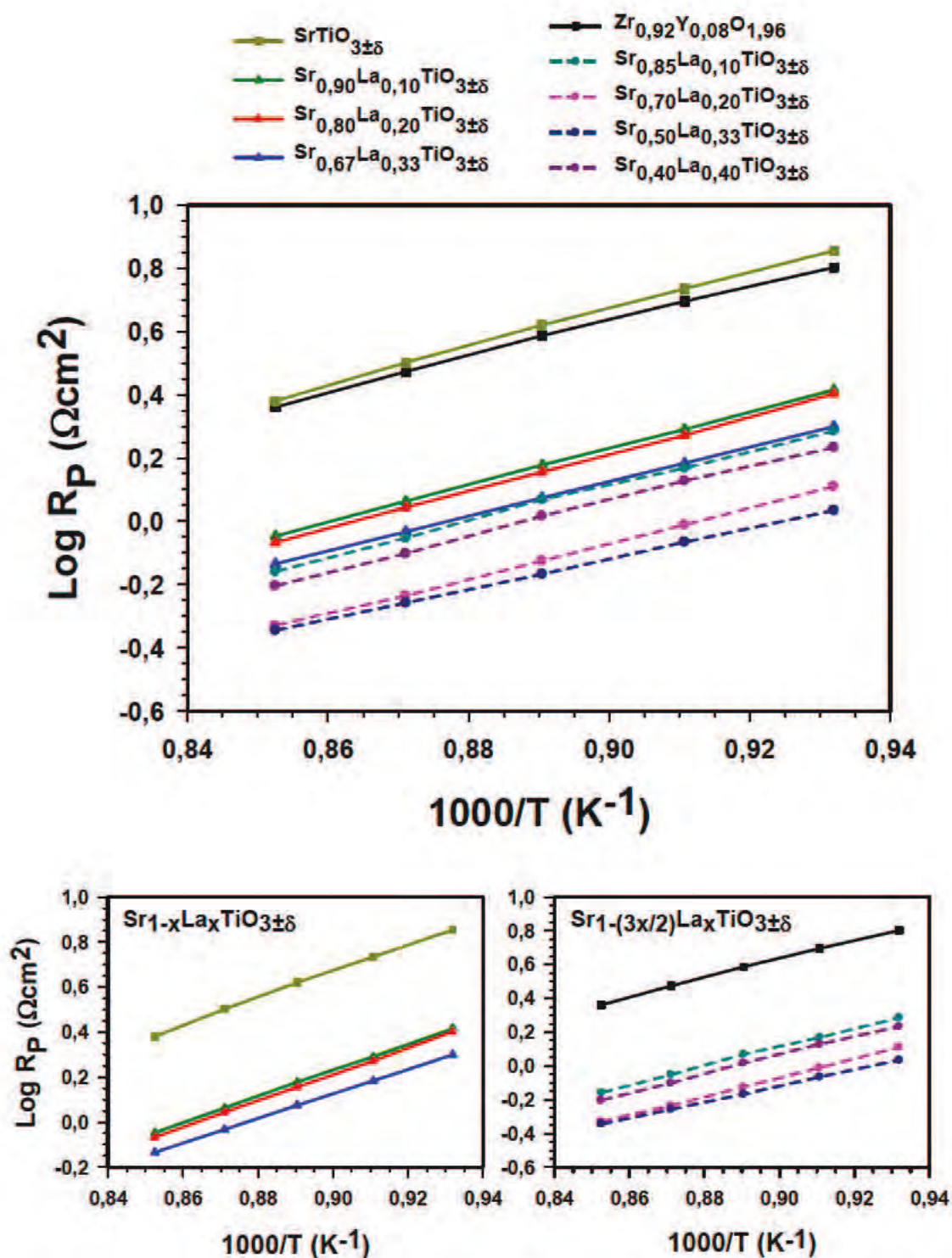


Fig. 5.59. Representación  $\text{Log } R_p$  frente a  $1000/T$ , medido en  $\text{H}_2$ , para celdas simétricas del tipo  $\text{Pt}(\text{colector})/\text{SLT-YSZ}(\text{electrodo})/\text{YSZ}(\text{electrolito})$ , donde  $\text{SLT} = \text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  o  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  (con  $x = 0; 0.10; 0.20; 0.33$  y (sólo en la serie deficiente)  $0.40$ ).

A continuación en las *Tablas 5.15-5.16* se incluyen las  $E_a$  calculadas en  $H_2$  puro y se pueden comparar con las obtenidas en  $H_2$  diluido. Los valores son ligeramente superiores a los logrados en ambiente menos reductor (de un 10-12% en SLT estequiométricos y 11-19% para los óxidos deficientes), lo que señala que la dependencia de la actividad electrocatalítica con la temperatura de trabajo es un poco más pronunciada.

**Tabla 5.15.** Energía de activación calculadas para el YSZ,  $SrTiO_{3\pm\delta}$  y  $Sr_{1-x}La_xTiO_{3\pm\delta}$  ( $x=0,10; 0,20$  y  $0,33$ ) en 5% de  $H_2$  en Ar y  $H_2$ .

FASE	Ea (eV)		FASE	Ea (eV)		$\Delta E_a$ (%)
	5% de $H_2$ en Ar	$H_2$		5% de $H_2$ en Ar	$H_2$	
$Zr_{0,92}Y_{0,08}O_{1.96}$	0,416	1,104	$Sr_{0,90}La_{0,10}TiO_{3\pm\delta}$	1,033	1,151	10
$SrTiO_{3\pm\delta}$	1,098	1,181	$Sr_{0,80}La_{0,20}TiO_{3\pm\delta}$	1,056	1,168	10
			$Sr_{0,67}La_{0,33}TiO_{3\pm\delta}$	0,948	1,083	12

**Tabla 5.15.** Energía de activación calculadas para los titanatos  $Sr_{1-(3x/2)}La_xTiO_{3\pm\delta}$  ( $x=0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ ) en 5% de  $H_2$  en Ar y  $H_2$ .

FASE	Ea (eV)		$\Delta E_a$ (%)
	5% de $H_2$ en Ar	$H_2$	
$Sr_{0,85}La_{0,10}TiO_{3\pm\delta}$	0,957	1,108	14
$Sr_{0,70}La_{0,20}TiO_{3\pm\delta}$	0,929	1,101	16
$Sr_{0,50}La_{0,33}TiO_{3\pm\delta}$	0,769	0,949	19
$Sr_{0,40}La_{0,40}TiO_{3\pm\delta}$	0,985	1,103	11

#### 5.3.4.4 Atmósfera de trabajo: $CH_4$

Como se estudiará en el capítulo 6, debido a la actividad catalítica de las fases en relación a la activación de la reacción de craqueo y/o la oxidación de C por el Au de la celda electroquímica, se realiza un único estudio de impedancia a  $900^\circ C$ . Es por ello que los resultados aportados en el apartado se deben interpretar con cuidado.

Si se comparan los diagramas de Nyquist obtenidos en los titanatos sustituidos con los del  $\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$  y el blanco (ver Figs. 5.60-5.61), igual que sucede en  $\text{H}_2$ , se reduce considerablemente las resistencias de polarización logradas en ambos sistemas. Se confirma nuevamente que la presencia de La da como resultado una mejora en las propiedades electrocatalíticas.

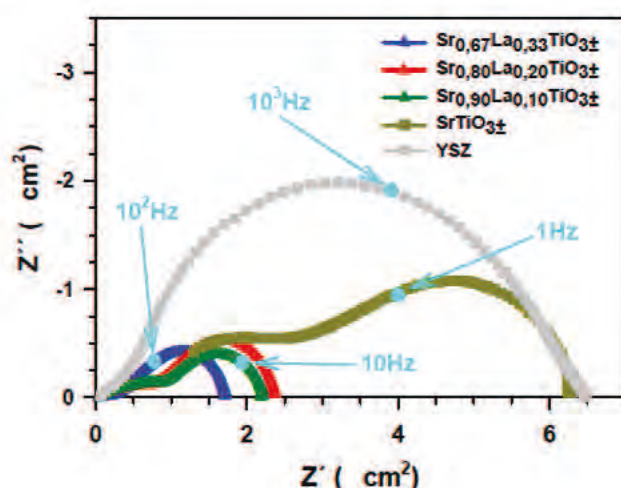


Fig. 5.60. Diagramas de Nyquist de la celda simétrica Pt(colector)/SLT-YSZ(electrodo)/YSZ(electrolito), donde SLT= $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  (con  $x=0; 0,10; 0,20$  y  $0,33$ ) medidos a  $900^\circ\text{C}$  en  $\text{CH}_4$ .

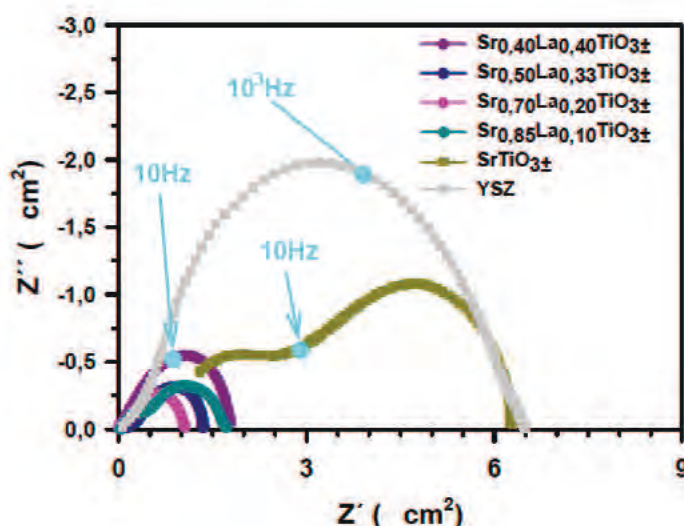
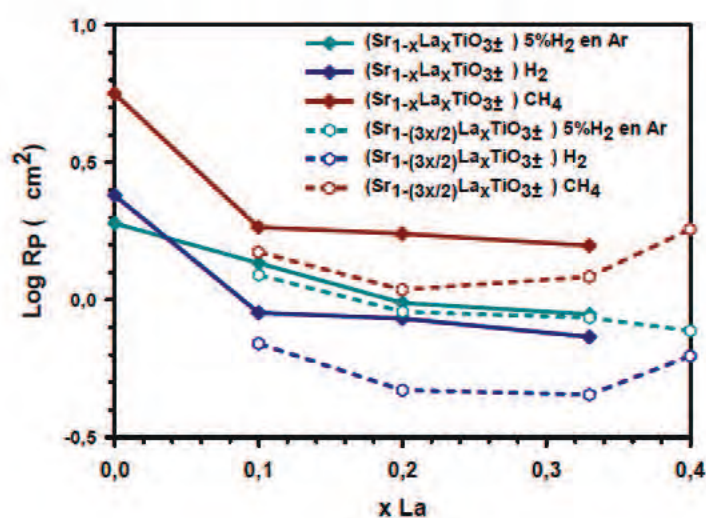


Fig. 5.61. Diagramas de Nyquist de la celda simétrica Pt(colector)/SLT-YSZ(electrodo)/YSZ(electrolito), donde SLT= $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  (con  $x=0; 0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ ) medidos a  $900^\circ\text{C}$  en  $\text{CH}_4$ .



En la siguiente figura (Fig. 5.62) se comparan las resistencias de polarización obtenidas en las diferentes atmósferas reductoras a 900°C. Se observa que la mejor respuesta se consigue en H<sub>2</sub> puro. Si se relacionan las magnitudes logradas por los titanatos sustituidos y el SrTiO<sub>3±δ</sub>, se confirma que las mejoras logradas con la introducción de La son muy significativas, y dentro de la serie en aquellos cerámicos con x=0,20 y 0,33 (salvo en 5% de H<sub>2</sub> en Ar donde la menor resistencia de polarización medida es la correspondiente al óxido Sr<sub>0,40</sub>La<sub>0,40</sub>TiO<sub>3±δ</sub>).

Es por este resultado por lo que los titanatos (Sr<sub>0,20</sub> ó 30% en La)TiO<sub>3±δ</sub> son los más investigados como posibles materiales ánodo para dispositivos SOFCs. Del gráfico se puede deducir también que la serie deficiente en A presenta mayor actividad electrocatalítica para un mismo valor de x en todos los casos.



**Fig. 5.62.** Representación Log  $R_p$  frente al contenido en La de las fases Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub> o Sr<sub>1-(3x/2)</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub> (con x=0;0,10; 0,20; 0,33 y (sólo en la serie deficiente) 0,40) medido en celdas simétricas del tipo Pt(colector)/SLT-YSZ(electrodo)/YSZ(electrolito) a 900°C en 5% de H<sub>2</sub> en Ar, H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>.

## 5.4 Medidas en celda completa ("*Fuel cell tests*")

Como se ha indicado anteriormente en el documento, las fases seleccionadas para estudios preliminares en celda completa, son el material que ofrece mejor prestación de cada una de las familias; en este caso  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y  $\text{Sr}_{0,80}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .

### 5.4.1 Medidas de espectroscopía de impedancia compleja (CIS), OCV y Potencia de la celda fabricada con la fase $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$

A continuación se recogen en varios sub-apartados las resistencias de polarización obtenidas en celdas completas en el que se ha utilizado la mezcla LSM+YSZ como cátodo, el composite SLT-YSZ como ánodo y un disco denso de YSZ como electrolito. Los colectores de corriente de los electrodos han sido Pt y Au respectivamente. Las áreas adheridas en ambos lados del disco poseen unas dimensiones de  $1\text{cm}^2$ . Las condiciones de fabricación están recogidas en el capítulo 3. Se emplea como agente oxidante (cátodo) el  $\text{O}_2$  y 5% de  $\text{H}_2$  en Ar o  $\text{H}_2$  como combustibles (ánodo).

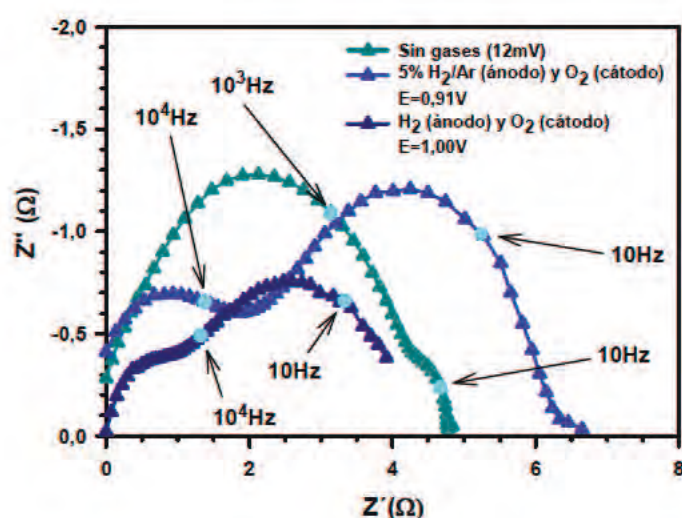
#### Ensayos a 800°C

Aquellos diagramas de Nyquist registrados a 800°C donde se han logrado los mejores resultados con cada una de las atmósferas reductoras, están contenidos en el siguiente gráfico (*Fig. 5.63*). Se logra discernir claramente dos arcos asociados a dos procesos. Se han calculado las capacidades a partir de las frecuencias máximas; para ello se ha supuesto casos ideales en el que se combinan varios elementos RC (donde C es un condensador). Los valores logrados mediante la Ec. (3.12) superan los  $10^{-6}\text{Fcm}^{-1}$ , que indican que los procesos limitantes se deben a los electrodos.

En la figura también se puede observar que tras la activación de los gases existe una pérdida en el rendimiento que puede estar asociada al agotamiento de  $\text{O}_2$  en el cátodo

(nótese el muy bajo caudal), así como a la incompleta reducción del SLT, ya que en la bibliografía se suele recomendar un periodo de 48h de acondicionamiento de la celda [108]. Se aprecia una mejora en la respuesta cuando el sistema es alimentado con caudales más elevados de  $O_2$  y tras varios días en 5% de  $H_2$  en Ar ( $50\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ ) a dicha temperatura, haciendo que la impedancia total de la celda baje.

Como se puede apreciar en la leyenda, los OCVs registrados también aumentan con el tiempo, y tras un periodo de 72h alcanzan valores próximos a los de equilibrio. Se debe mencionar que, sin embargo, los valores de OCV no eran completamente estables, probablemente debido a problemas en el sellado de las celdas.



**Fig. 5.63.** Medidas CIS a  $800^\circ\text{C}$  de la celda: Au(colector de corriente)/SLT-YSZ(ánodo)/YSZ(electrolito)/SLM-YSZ(cátodo)/Pt(colector de corriente), donde  $\text{SLT}=\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . (—▲) Tras 3h y 30min. de la activación de los gases. Los caudales utilizados:  $300\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  para 5% $H_2$  en Ar y  $20\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  para el  $O_2$ . (—▲) Tras 3 días desde la activación de los gases; el ánodo se deja 2 días y medio (de los 3 días) en 5% $H_2$ /Ar ( $50\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ ). Los caudales utilizados:  $200\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  para  $H_2$  y  $100\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  con el  $O_2$ .

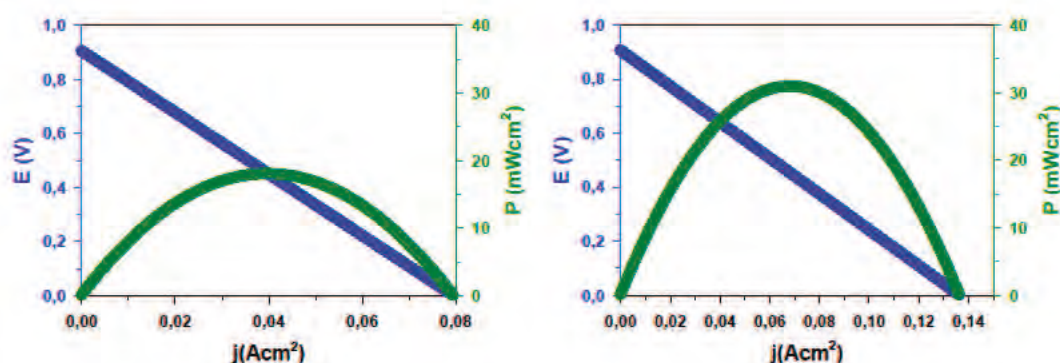
A continuación, en las Figs. 5.64-5.65, se representan las curvas i-V e i-P obtenidas en 5% de  $H_2$  en Ar y  $H_2$  respectivamente. A la izquierda figuran los resultados experimentales; mientras que el gráfico de la derecha refleja los valores obtenidos tras la corrección del efecto de la resistencvia en serie (ya que se observó durante los análisis valores anómalos). En otras palabras, se considera como valor de resistencia la obtenida



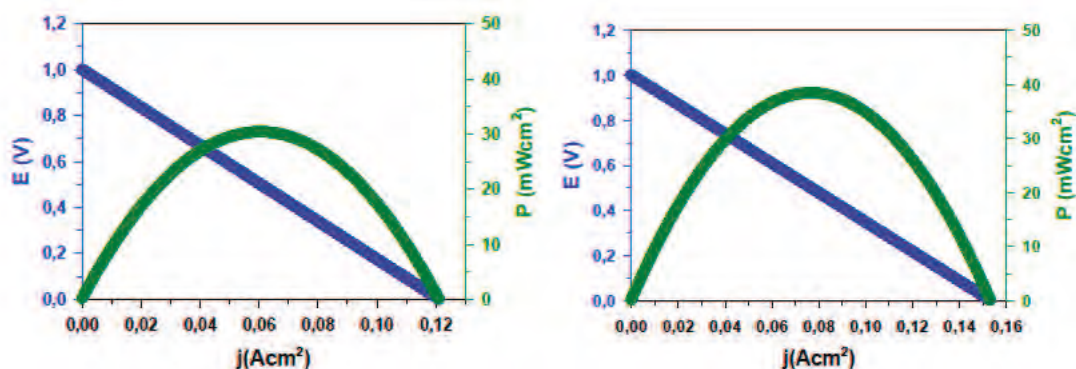
tras la caracterización electroquímica de la celda simétrica (Pt/Sr<sub>0,67</sub>La<sub>0,33</sub>TiO<sub>3±δ</sub>-YSZ/YSZelectrolito/Sr<sub>0,67</sub>La<sub>0,33</sub>TiO<sub>3±δ</sub>-YSZ/Pt) en su correspondiente atmósfera reductora a la temperatura de 800°C.

Se puede apreciar que en ambos casos los valores logrados no alcanzan el esperado. Como se comentó anteriormente, este resultado se puede relacionar con problemas derivados de la fabricación y/o la presencia de micro-fugas en el sistema. Aún así, las potencias que se generaría no son muy altas; esto indica que, coincidiendo con las conclusiones generadas a partir de los análisis de impedancia en simétricas, para trabajar con este tipo de composiciones se requieren temperaturas más elevadas, esto es superior a 900°C.

Si se comparan ambos ensayos, como es de esperar, se mejora la respuesta cuando la concentración del gas activo aumenta; una mayor concentración de H<sub>2</sub> incrementa la TPB del ánodo.



**Fig. 5.64.** Curvas V-j y P-j de la celda Pt/LSM-YSZ/YSZ<sub>electrolito</sub>/ Sr<sub>0,67</sub>La<sub>0,33</sub>TiO<sub>3±δ</sub>-YSZ/Pt a 800°C utilizando como combustible 5% de H<sub>2</sub> en Ar. (Izquierda) Valores experimentales. (Derecha) Valores tras corrección de la caída de voltaje.



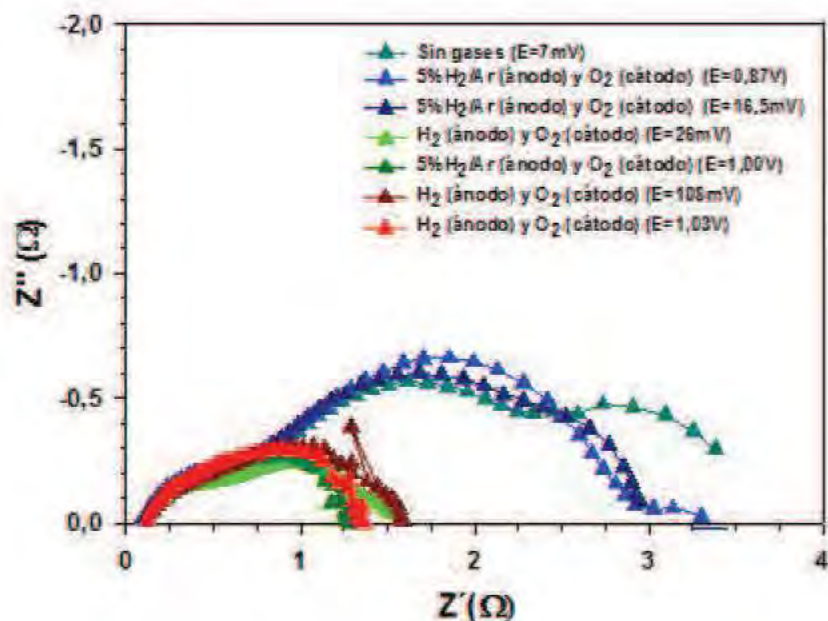
**Fig. 5.65.** Curvas V-j y P-j de la celda Pt/LSM-YSZ/YSZ<sub>electrolito</sub>/ Sr<sub>0,67</sub>La<sub>0,33</sub>TiO<sub>3±δ</sub>-YSZ/Pt a 800°C utilizando como combustible H<sub>2</sub>. (Izquierda) Valores experimentales. (Derecha) Valores tras corrección de la caída de voltaje.

### Ensayos a 900°C

Una vez finalizada la caracterización a 800°C se eleva la temperatura del sistema hasta 900°C para ver el efecto de la temperatura. En la Fig. 5.66 se puede apreciar que la  $R_p$  mejora notablemente y que la respuesta depende de al menos tres procesos: de baja, media y alta frecuencia.

Se puede observar también que todas las contribuciones se ven reducidas con el tiempo, hasta lograrse alcanzar una  $R_p$  total en la celda igual a 1,4Ωcm<sup>2</sup>; valor próximo a los resultados publicados por los titanatos de similar composición, La<sub>4</sub>Sr<sub>n-4</sub>Ti<sub>n</sub>O<sub>3n+2</sub> ( $n=12, 14$  y  $16$ ) ( $R_p \approx 1\Omega\text{cm}^2$ ) [154]; aunque lejos de las magnitudes logradas por otros materiales investigados como posibles componente de ánodo, basados en titanatos de Sr y La sustituidos también en B, como son: La<sub>4</sub>Sr<sub>8</sub>Ti<sub>11</sub>Mn<sub>0,5</sub>O<sub>37,5</sub> ( $R_p \leq 0,25\Omega\text{cm}^2$ ) [108] y La<sub>4</sub>Sr<sub>8</sub>Ti<sub>11</sub>MnO<sub>38-δ</sub> ( $R_p \leq 0,44\Omega\text{cm}^2$ ) [125].





**Fig. 5.66.** Medidas CIS a 900°C de la celda: Au(colector de corriente)/SLT-YSZ(ánodo)/YSZ(electrolito)/SLM-YSZ(cátodo)/Pt(colector de corriente), donde SLT= $\text{Sr}_{0.67}\text{La}_{0.33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . El sistema se mantuvo 2 días y medio en 5% de  $\text{H}_2$  en Ar ( $50\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ ). Caudales de medida: (—▲—)  $300\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  para 5% de  $\text{H}_2$  en Ar y  $100\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  para el  $\text{O}_2$ . (—▲—)  $200\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  para 5% de  $\text{H}_2$  en Ar y  $0\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  para  $\text{O}_2$ . (—▲—)  $100\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  para  $\text{H}_2$  y  $0\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  para el  $\text{O}_2$ . Trascurridas otras 24h. Caudales de medida: (—▲—).  $300\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  para 5% de  $\text{H}_2$  en Ar y  $200\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  para el  $\text{O}_2$ . (—▲—)  $200\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  para  $\text{H}_2$  y  $100\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  para el  $\text{O}_2$ . (—▲—)  $400\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  para  $\text{H}_2$  y  $400\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  para el  $\text{O}_2$ .

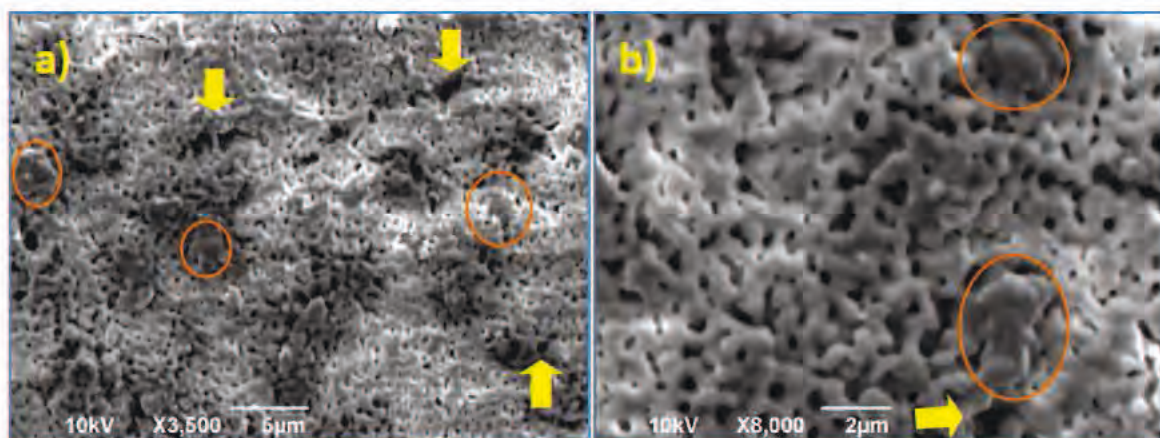
Tras el análisis de la evolución encontrada en los diagramas de Nyquist, se sugiere que la etapa limitante a menores frecuencias puede estar asociada a la difusión del agente oxidante y/o del combustible; se aprecia una gran disminución tras la activación de los gases y prácticamente se pierde cuando el sistema lleva varias horas trabajando. Este resultado indica que la microestructura podría mejorarse y con ello, muy probablemente, se conseguiría disminuir las pérdidas por polarización.

### Microestructura del cátodo de la celda

Una vez adherido el cátodo, siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 3, se procede a un análisis superficial mediante SEM (ver Fig. 5.67). Tras el estudio se determina una microestructura muy densa; son localizadas pequeñas microáreas de



dimensiones  $1\mu\text{m} \leq d \leq 5\mu\text{m}$  que dificultan la canalización del agente oxidante por todo el cátodo (indicados con círculos naranjas).

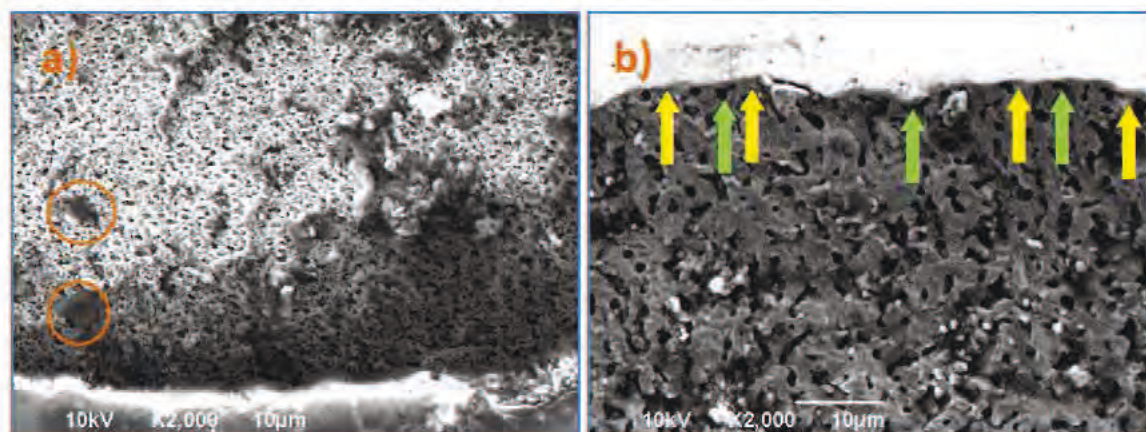


**Fig. 5.67.** Micrografías superficiales del cátodo de la celda: Au(colector de corriente)/SLT-YSZ(ánodo)/YSZ(electrolito)/SLM-YSZ(cátodo)/Pt(colector de corriente), en el que SLT= $\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . a) 3500 aumentos. b) 8000 aumentos. Se señalan con círculos naranjas las microáreas densas localizadas por toda el área y con flechas amarillas los microporos.

La baja porosidad se caracteriza por una distribución no homogénea bimodal por toda el área del electrodo ( $1\text{cm}^2$ ) en la que predominan los tamaños de poro dentro de la escala submicrométrica y, en pequeño porcentaje, otros con unas magnitudes comprendidas entre los valores  $1\text{-}3\mu\text{m}$  (señalados con flechas amarillas en la imagen).

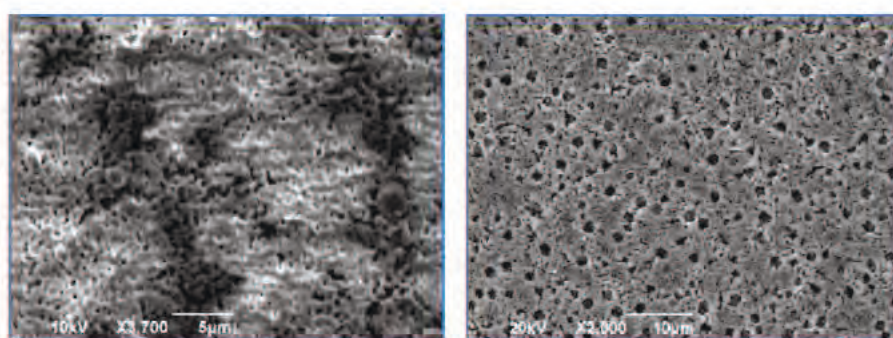
La configuración de las secciones transversales se representa con las imágenes recogidas en la Fig. 5.68. Se reproduce el patrón descrito para la microestructura superficial en todos los niveles de la capa. Se puede confirmar que la baja porosidad es el principal factor que influye en los datos obtenidos en los ensayos realizados a celdas completas, y explica que se obtengan mucho peores resultados con bajos caudales de  $\text{O}_2$ .





**Fig. 5.68.** Micrografías de la sección transversal del cátodo de la celda: Au(colector de corriente)/SLT-YSZ(ánodo)/YSZ(electrolito)/SLM-YSZ(cátodo)/Pt(colector de corriente), en el que SLT= $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Imágenes a 2000 aumentos. Se señalan con círculos naranjas las microáreas densas localizadas en las secciones transversales.

En la Fig. 5.69 se puede apreciar fácilmente la diferencia entre la microestructura del cátodo obtenida en nuestras celdas, y la que se requiere para mejorar la canalización del gas e incrementar el número de sitios activos. La imagen de la izquierda presenta una densidad del 20%, mientras que el nivel de porosidad de la superficie correspondiente a la micrografía de la derecha asciende a un 40%.

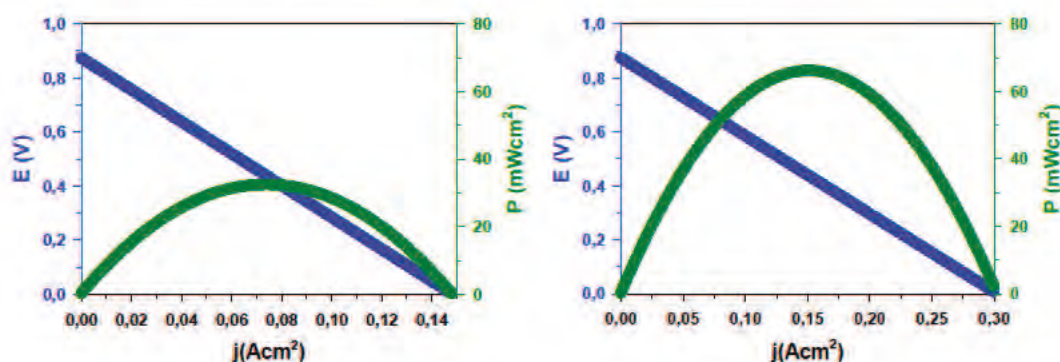


**Fig. 5.69.** Micrografías superficiales. (Izquierda) Cátodo de las monoceldas caracterizadas. (Derecha) Electrodo de la celda simétrica elaborada con el composite  $\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ -YSZ.



Las  $R_s$  y  $R_p$  obtenidas a partir de la caracterización de celdas completas, son muy superiores a las logradas en los estudios electroquímicos de celdas simétricas. Como se ha indicado, probablemente se debe a factores microestructurales y a la presencia de pequeñas microfugas en el reactor electroquímico.

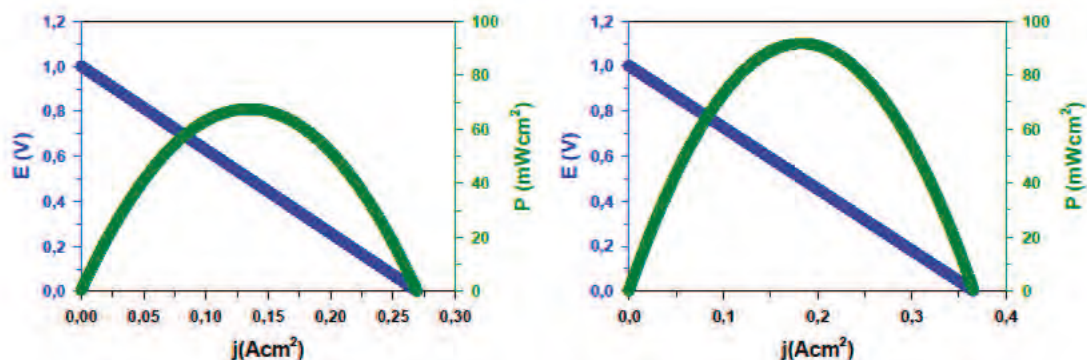
En la siguiente *Fig. 5.70* se presentan las potencias máximas alcanzadas con la celda cuando se utiliza como combustible 5% de  $H_2$  en Ar, y la que se estima tras la corrección de la caída del voltaje. Se aprecia un valor inferior, próximo al 50% aprox., lo que señala que la microestructura observada limita en gran medida la respuesta. Se corrobora así la necesidad de optimizar la porosidad en los electrodos de la celda.



**Fig. 5.70.** Curvas V-j y P-j de la celda Pt/LSM-YSZ/YSZ<sub>electrolito</sub>/Sr<sub>0,67</sub>La<sub>0,33</sub>TiO<sub>3±δ</sub>-YSZ/Pt a 900°C utilizando como combustible 5% de  $H_2$  en Ar. (Izquierda) Valores experimentales. (Derecha) Valores tras corrección de la caída de voltaje.

En la siguiente *Fig. 5.71* están recogidas las curvas V-j y P-j cuando se trabaja a 900°C con  $H_2$  como combustible. Nuevamente, no se consigue alcanzar el valor estimado, aunque la diferencia encontrada es inferior al obtenido en el ensayo realizado con  $H_2$  diluido; una tendencia lógica ya que en el segundo experimento se incrementa en gran medida el área activa (existe mayor cantidad de gas oxidable).





**Fig. 5.71.** Curvas V-j y P-j de la celda Pt/LSM-YSZ/YSZ<sub>electrolito</sub>/Sr<sub>0,67</sub>La<sub>0,33</sub>TiO<sub>3±δ</sub>-YSZ/Pt a 900°C utilizando como combustible H<sub>2</sub>. (Izquierda) Valores experimentales. (Derecha) Valores tras corrección de la caída de voltaje.

Una mejora en las propiedades electroquímicas de los electrodos disminuye la resistencia global y, por consiguiente, aumenta la densidad de potencia del disco; pero como se ha demostrado, un factor que también adquiere importancia es la microestructura porosa de los electrodos. Se añade que estos últimos parámetros se pueden optimizar mediante el uso de formadores de poro (en la elaboración del ánodo y del cátodo), y reduciendo el espesor de los diferentes componentes con técnicas que permitan su control (como son: Screen-printing, Tape-casting, Spin-coating, entre otros [27]).

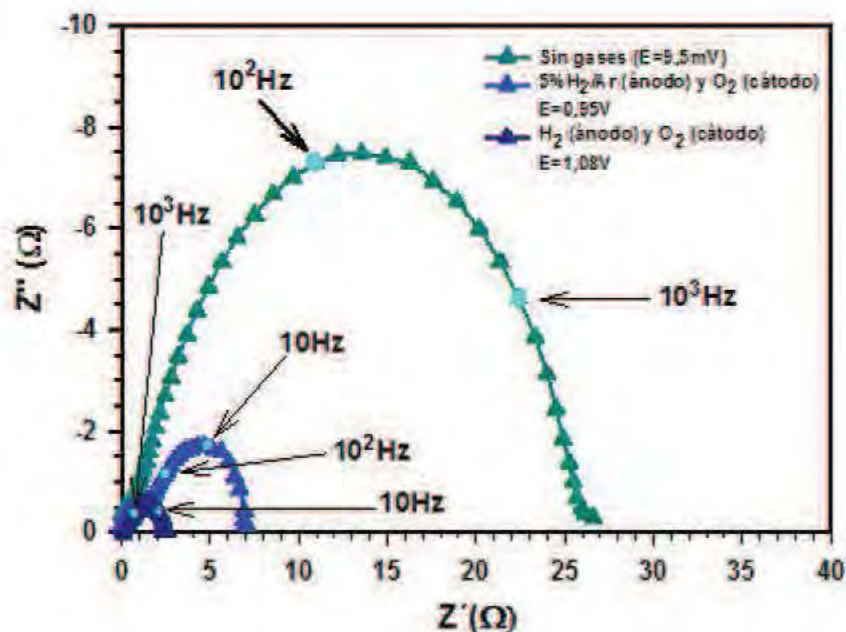
A pesar de no lograrse alcanzar valores prometedores para una monocelda SOFC ( $P \geq 100\text{-}150 \text{ mW}$  para electrolitos de YSZ de 1mm de espesor), si comparamos las pruebas realizadas a 800°C y a 900°C, se afirma que un incremento de temperatura mejora considerablemente la respuesta del sistema. Este resultado coincide con las conclusiones formuladas a partir de los estudios CIS de celdas simétricas en la familia de titanatos estequiométrica.

#### 5.4.2 Medidas de espectroscopía de impedancia compleja (CIS), OCV y Potencia de la celda fabricada con la fase $\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$

Del estudio sobre el comportamiento electroquímico de la celda fabricada con la fase deficiente en A, se debe destacar que con sólo 10h de trabajo y teniendo en cuenta que no se han realizado pre-reducciones del ánodo, los resultados mejoran considerablemente, llegándose a alcanzar una  $R_p \approx 2,5 \Omega \text{cm}^2$  (ver Fig. 5.72). Se han encontrado en la bibliografía magnitudes inferiores a  $0,2 \Omega \text{cm}^2$  con el mismo cerámico a menor temperatura ( $750^\circ\text{C}$ ) <sup>[175]</sup>, pero en este caso se realizaron por otro método de preparación y con nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  y Cu.

El mejor resultado obtenido en 5% de  $\text{H}_2$  en Ar, permite el cálculo de las capacidades a partir de las frecuencias máximas de los dos arcos a través de la Ec. (3.12). Igual que ocurre en el anterior caso (celda fabricada con el cerámico  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ ) se superan los  $10^{-6} \text{Fcm}^{-1}$  en ambos casos, lo que indica que los procesos limitantes se deben a los electrodos.

Tras varias horas de funcionamiento, el voltaje máximo alcanzado es de 1,08V. Igual que ocurre en los estudios previos con el cerámico estequiométrico para  $x=0,33$ , los principales problemas encontrados residen en la caída del potencial tras un tiempo de estabilización; probablemente debida a una fuga encontrada posteriormente en el sistema.

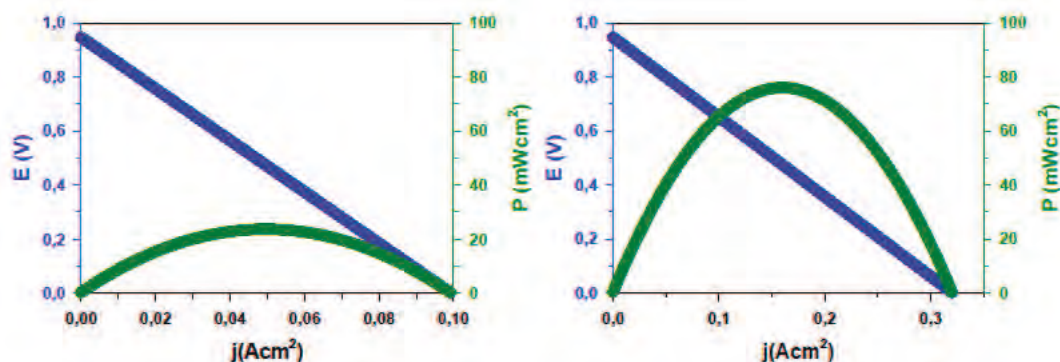


**Fig. 5.72.** Medidas CIS a 900°C de la celda: Au(colector de corriente)/SLT-YSZ(ánodo)/YSZ(electrolito)/SLM-YSZ(cátodo)/Pt(colector de corriente), donde SLT= $\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . (—▲—) 1h y 30min. desde activación de gases. Los caudales utilizados:  $200\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  para 5% de  $\text{H}_2$  en Ar y  $50\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  para el  $\text{O}_2$ . (—▲—) Tras 10h desde activación de gases. Caudales seleccionados:  $400\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  para  $\text{H}_2$  y  $400\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  para el  $\text{O}_2$ .

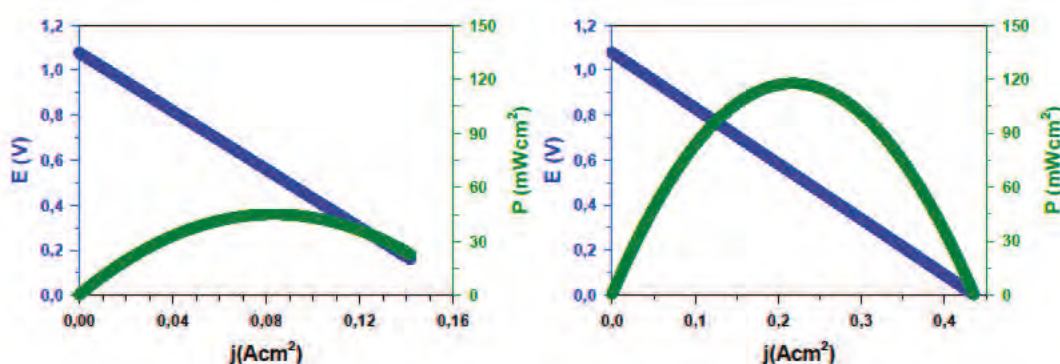
Siguiendo las mismas pautas que para el  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ , en los gráficos contenidos en las Figs. 5.73-5.74 se recogen las curvas V-j y P-j para la monocelda medida a 900°C en ambas atmósferas reductoras (5% de  $\text{H}_2$  en Ar y  $\text{H}_2$  respectivamente). Se puede concluir claramente que el problema microestructural procede también en este ensayo.

Un punto importante que se debe destacar si se compara con la respuesta lograda con la fase estequiométrica es que, a pesar de no permanecer tanto tiempo en ambiente reductor que permita una mayor reducción del  $\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y, coincidiendo con la conclusión generada a partir de la caracterización en simétricas sobre una mayor actividad catalítica en los miembros de esta familia de cerámicos, la potencia máxima estimada en ambas atmósferas supera el valor registrado en los anteriores estudios ( $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ ).





**Fig. 5.73.** Curvas V-j y P-j de la celda Pt/LSM-YSZ/YSZ<sub>electrolito</sub>/Sr<sub>0,70</sub>La<sub>0,20</sub>TiO<sub>3±δ</sub>-YSZ/Pt a 900°C utilizando como combustible 5% de H<sub>2</sub> en Ar. (Izquierda) Valores experimentales. (Derecha) Valores tras corrección de la caída de voltaje.

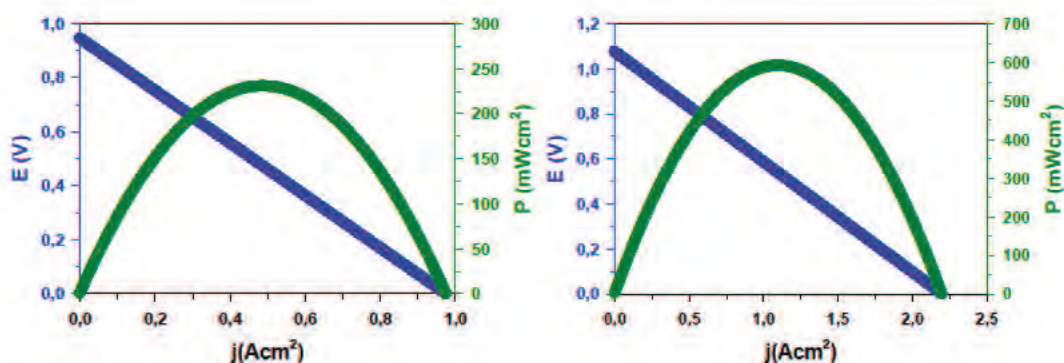


**Fig. 5.74.** Curvas V-j y P-j de la celda Pt/LSM-YSZ/YSZ<sub>electrolito</sub>/Sr<sub>0,70</sub>La<sub>0,20</sub>TiO<sub>3±δ</sub>-YSZ/Pt a 900°C utilizando como combustible H<sub>2</sub>. (Izquierda) Valores experimentales. (Derecha) Valores tras corrección de la caída de voltaje.

Considerando que la monocelda posee una deficiente microestructura, y la falta de acondicionamiento del ánodo con pre-reducciones del material (que incrementen la conducción eléctrica a través del electrodo), los valores de potencia estimados en H<sub>2</sub> para un electrolito de YSZ de 1mm de espesor ( $P_{\max} > 100 \text{ mW}$ ), permiten considerar este material para futuras aplicaciones como componente de ánodo en dispositivos SOFC.

A continuación, en la Fig. 5.75, se representa una estimación de la potencia máxima calculada para una celda de igual composición pero utilizando un electrolito de espesor 10 $\mu\text{m}$ . Los altos valores alcanzados en H<sub>2</sub> ( $P_{\max} \approx 600 \text{ mWcm}^{-2}$ ) corroboran el posible uso del

composite  $\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ -YSZ si se mejora la microestructura porosa de los electrodos y se reducen los espesores de los diferentes componentes de la celda.



**Fig. 5.75.** Curvas V-j y P-j estimadas para la celda  $\text{Pt/LSM-YSZ/YSZ}_{\text{electrolito}}/\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}\text{-YSZ/Pt}$  con electrolito de  $10\mu\text{m}$  de espesor, medida a  $900^\circ\text{C}$  utilizando como combustible: (Izquierda) 5% de  $\text{H}_2$  en Ar. (Derecha)  $\text{H}_2$ .

Una visualización más directa se consigue representando en un mismo gráfico las resistencias de polarización medidas durante los ensayos (Fig. 5.76). El uso del cerámico YSZ como componente del electrodo favorece la movilidad iónica, una buena microestructura facilita la entrada de gas a los sitios activos, y la actividad catalítica del cerámico es una propiedad intrínseca del material; por lo tanto, en las primeras horas de funcionamiento, la mejora en la respuesta electroquímica se relaciona con el tiempo que el sistema requiere para alcanzar el equilibrio y, a partir de ese punto, con una mayor conductividad eléctrica basada en una mayor relación  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$  que tiene lugar en el ánodo.

Coincidiendo con las tendencias presentadas en los estudios CIS en simétricas, las resistencias decrecen cuando el sistema trabaja a mayor temperatura y en condiciones más reductoras (mayor concentración del combustible aumenta en área activa; se incrementa la TPB). Si se comparan los datos aportados para la fase  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ , cada



una de las atmósferas reductoras, como es de esperar, se aprecia una mejora notable cuando el sistema se encuentra a 900°C en H<sub>2</sub>.

Resalta la pérdida de efectividad para la monocelda fabricada con Sr<sub>0,70</sub>La<sub>0,20</sub>TiO<sub>3±δ</sub> cuando el sistema lleva tan sólo 10h de funcionamiento. Esta respuesta se relaciona con un deterioro en el sellado del sistema.

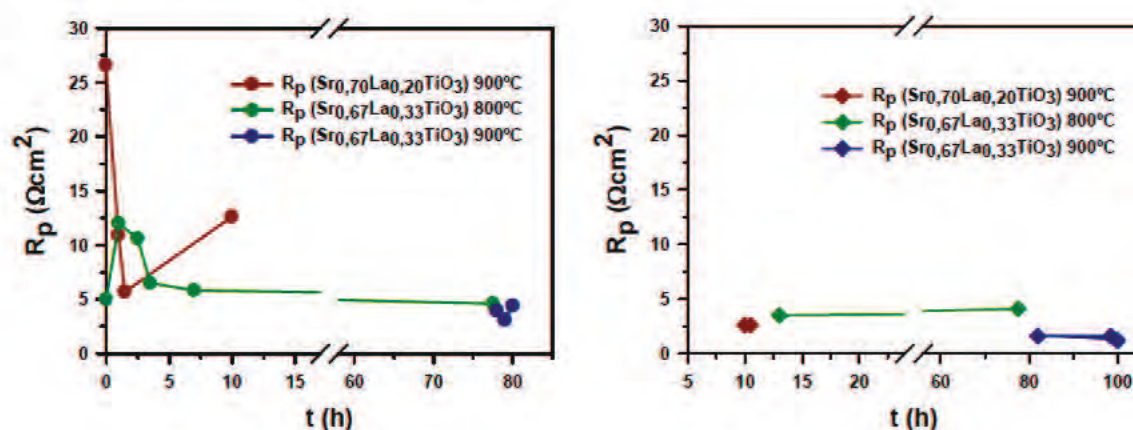


Fig. 5.76.  $R_p$  frente al tiempo medido en celdas completas del tipo: Au(colector de corriente)/SLT-YSZ(ánodo)/YSZ(electrolito)/SLM-YSZ(cátodo)/Pt(colector de corriente), donde SLT= Sr<sub>0,67</sub>La<sub>0,33</sub>TiO<sub>3±δ</sub> y Sr<sub>0,50</sub>La<sub>0,20</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. Combustible empleado: (Izquierda) 5% de H<sub>2</sub> en Ar. (Derecha) H<sub>2</sub>.

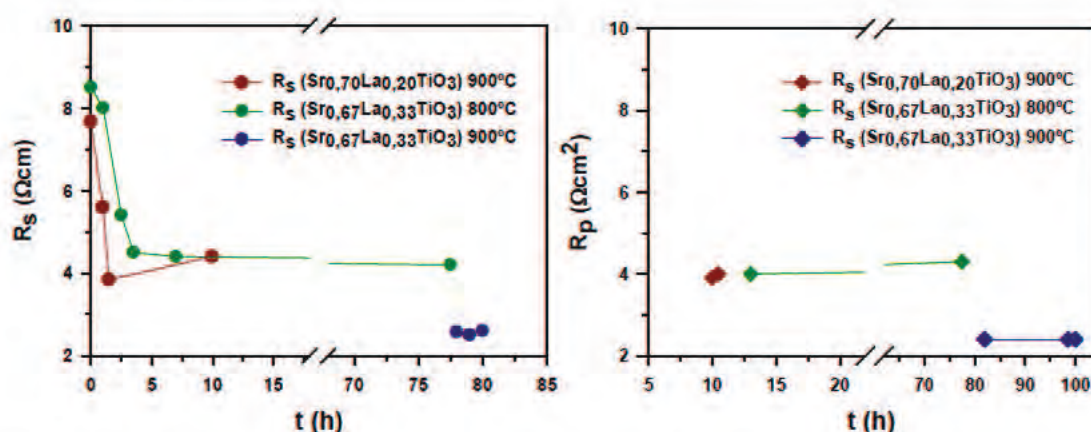
A continuación en la Fig. 5.77 se puede consultar la evolución de las resistencias óhmicas obtenidas en los diferentes ensayos. Del gráfico lineal se deduce que la conducción mejora considerablemente para la celda caracterizada a 800°C en el caso de la fase Sr<sub>0,67</sub>La<sub>0,33</sub>TiO<sub>3±δ</sub> y a 900°C para el Sr<sub>0,70</sub>La<sub>0,20</sub>TiO<sub>3±δ</sub>, en las 2-3 primeras horas de medida. Este resultado se puede asociar, como se sugiere anteriormente, al tiempo de estabilización del sistema y/o a una reducción del material anódico. Como se ha indicado en anteriores apartados/capítulos, un incremento en el número de portadores de carga (mayor [Ti<sup>3+</sup>]) favorece el transporte eléctrico.

Del experimento llevado a cabo con el titanato Sr<sub>0,67</sub>La<sub>0,33</sub>TiO<sub>3±δ</sub> a 900°C destaca un valor de  $R_s$  prácticamente constante; se debe tener en cuenta que corresponde a la



misma celda medida en 800°C. Por lo tanto, puede sugerirse que cuando se mide en esas condiciones, el óxido ya ha logrado alcanzar un alto grado de reducción. Por este motivo, no se pueden relacionar los resultados alcanzados, también a 900°C, con la celda fabricada para caracterizar el óxido  $\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .

Si se comparan los valores registrados para la misma celda a diferente temperatura, se indica que en condiciones térmicas más agresivas se mejoran en gran medida los resultados, desde  $8,5\Omega\text{cm}$ (800°C) hasta  $2,5\Omega\text{cm}$ (900°C) aprox. en  $\text{H}_2$  diluido y de  $4,5\Omega\text{cm}$ (800°C) hasta  $2,5\Omega\text{cm}$ (900°C) aprox. en  $\text{H}_2$ ; un valor casi cuatro y dos veces menor respectivamente. Este comportamiento coincide con la respuesta lograda en los estudios de impedancia realizados al cerámico en celdas simétricas y con los datos publicados por Savaniu *et al.* en su trabajo <sup>[175]</sup>.



**Fig. 5.77.**  $R_s$  frente al tiempo medido en celdas completas del tipo: Au(colector de corriente)/SLT-YSZ(ánodo)/YSZ(electrolito)/SLM-YSZ(cátodo)/Pt(colector de corriente), donde SLT=  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  o  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Combustible empleado: (Izquierda) 5% de  $\text{H}_2$  en Ar. (Derecha)  $\text{H}_2$ .

# **CAPÍTULO 6:**

## **EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS EN MEDIO REDUCTOR**





Un primer apartado del presente capítulo comprende un estudio sobre la capacidad de reducirse los diferentes titanatos sintetizados en  $H_2$  diluido en Ar (medidas TPR), en función de la familia estudiada, y dentro de ella, en base a la cantidad de La.

A continuación, el trabajo se centra en demostrar las propiedades catalíticas de los diferentes cerámicos en  $CH_4$ . Un primer objetivo es comprobar mediante SEM (BSE+EDS) si se forman restos de carbono durante la caracterización electroquímica cuando se utiliza el hidrocarburo como atmósfera de trabajo. En segundo lugar, programas térmicos aplicados a cada óxido (en diferentes configuraciones) y posterior análisis TGA al polvo tratado, corroboran la actividad de las fases investigadas.

## **6.1 Reducción a temperatura programada (TPR)**

Esta técnica se puede emplear para detectar posibles cambios en el estado de oxidación de las especies que componen el material cerámico analizado; en concreto, la reducibilidad del óxido al aumentar la temperatura en atmósferas reductoras. En las fases estudiadas, las señales encontradas se relacionan con la transición del Ti(IV) a Ti(III) en las condiciones de trabajo.

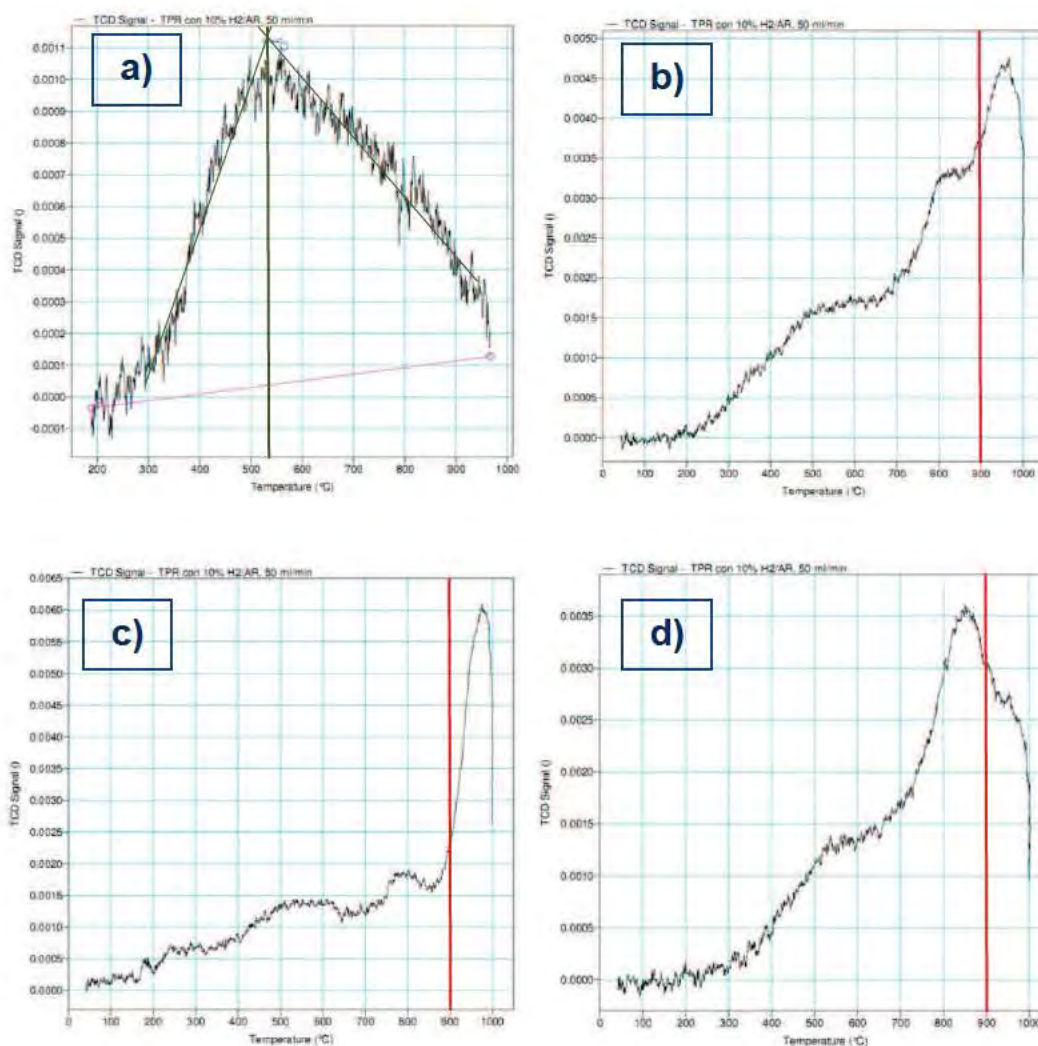
### Familia $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$

El análisis de los datos obtenidos de los ensayos TPR (ver *Fig. 6.1*), revela una diferencia notable entre el  $\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$  y las fases con La. En primer lugar, en el titanato de Sr se puede observar claramente un único máximo de gran amplitud que indica una lenta cinética de reducción. En segundo lugar, la actividad es muy superior en el caso de los óxidos SLT (excepto  $x=0$ ); sirva como ejemplo la composición  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  en la que la intensidad de la señal triplica el valor conseguido para  $x=0$ .

Por otro lado, todos los cerámicos sustituidos presentan un patrón similar. Las fórmulas con  $x=0,10$  y  $0,20$  poseen dos pequeños picos en los rangos térmicos de 400-650°C (también se da en  $x=0,33$ ) y 750-850°C; y uno tercero de mayor intensidad que empieza a  $T\approx 900^\circ\text{C}$ . Sin embargo, en el cerámico con mayor porcentaje de La ( $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ ), esta segunda señal no se detecta y la reducción a altas temperaturas se inicia y finaliza antes que en el resto de las fases sustituidas (750-900°C). Este resultado concuerda con la detección de una mayor  $\Delta m$  (análisis TGA) en  $x=0,33$  (única fase que parece estar reducida a 900°C).

Picos a diferentes temperaturas se relacionan con distintas interacciones en la red. En estos titanatos, las condiciones más extremas se refieren a transiciones del  $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$  en zonas más internas del policristal; se requiere un mayor aporte de energía para la eliminación del oxígeno en esos puntos. Por otra parte, y considerando las conclusiones

logradas mediante TEM, la primera reducción se relaciona con el oxígeno intersticial (defectos locales) eliminado. Que existan varios picos en todo el rango térmico también parece estar relacionado con la lenta cinética de reducción de las especies.



**Fig. 6.1.** Perfiles de reducción en 10% de H<sub>2</sub> en Ar a temperatura programada de la familia Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub>.

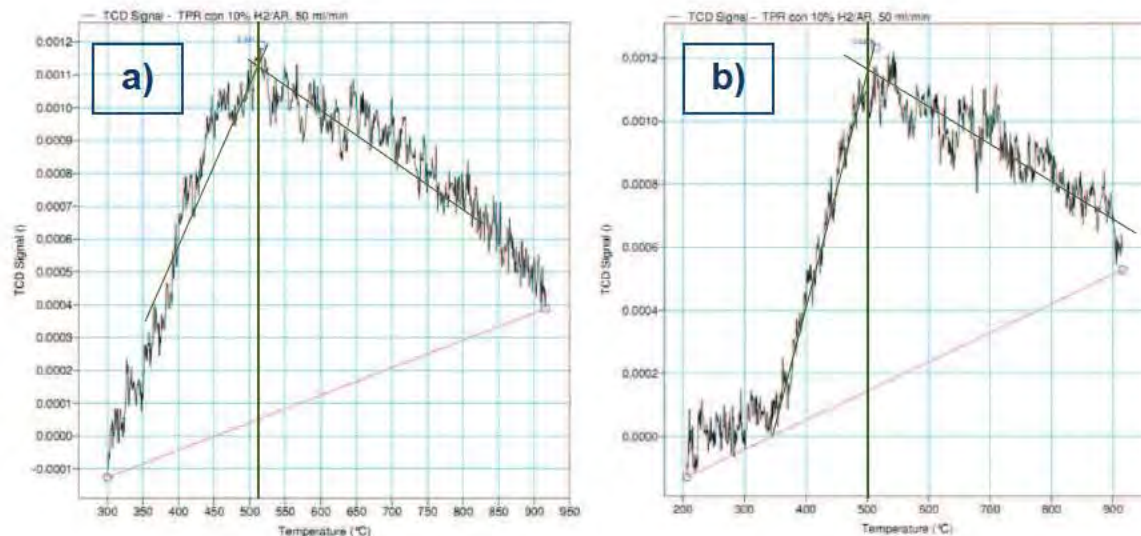
(a) SrTiO<sub>3±δ</sub>. (b) Sr<sub>0.90</sub>La<sub>0.10</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. (c) Sr<sub>0.80</sub>La<sub>0.20</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. (d) Sr<sub>0.67</sub>La<sub>0.33</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. Se observa claramente que la única fase con La que ha completado el proceso de reducción a 900°C es Sr<sub>0.67</sub>La<sub>0.33</sub>TiO<sub>3±δ</sub>



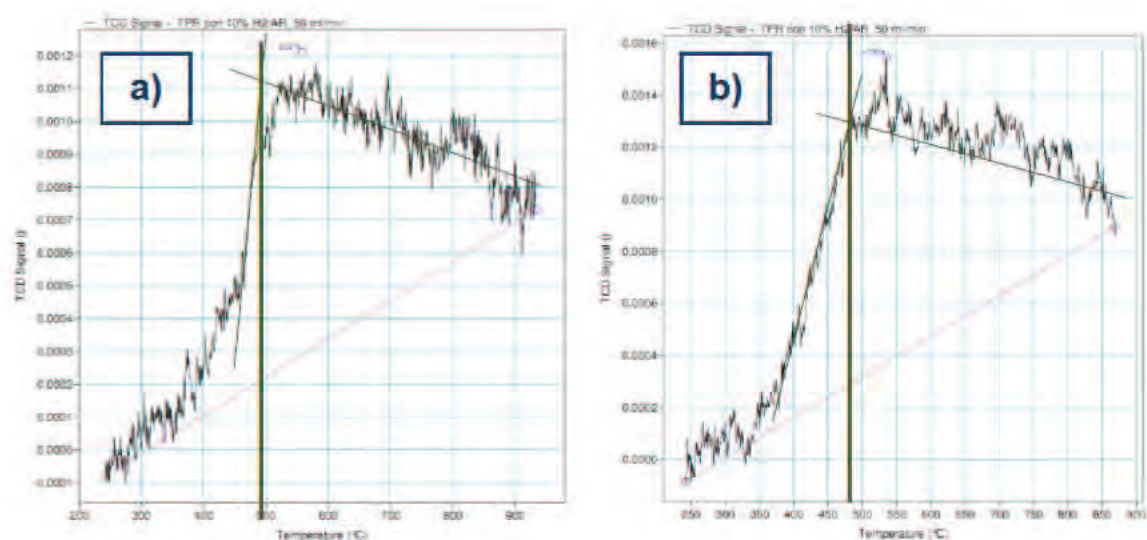
### Familia $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$

En este caso, los resultados encontrados son diferentes a los presentados por la familia estequiométrica; el sistema deficiente en A manifiesta un comportamiento similar al  $\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$ . Exceptuando la fase  $x=0,10$ , en cuyo caso comienza a los  $300^\circ\text{C}$ , el resto de titanatos deficientes inician el proceso de reducción entre los  $350-400^\circ\text{C}$ . Este parámetro revela que no se requieren temperaturas extremas para lograr su reducción; aunque la anchura de la señal advierte de la necesidad de tiempos prolongados (cinética lenta). En toda la serie, el proceso se ve completado a los  $850-900^\circ\text{C}$ .

La menor intensidad de la señal respecto a la anterior familia, concuerda con un menor grado de reducción en igualdad de condiciones. Esta conclusión coincide con una menor  $\Delta m$  en los análisis TGA para un mismo valor de  $x$ .



**Fig. 6.2.** Perfiles de reducción en 10% de  $\text{H}_2$  en Ar a temperatura programada de la familia de titanatos estequiométrica  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . (a)  $\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . (b)  $\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .



**Fig. 6.3.** Perfiles de reducción en 10% de H<sub>2</sub> en Ar a temperatura programada de la familia de titanatos estequiométrica Sr<sub>1-(3x/2)</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. (a) Sr<sub>0,50</sub>La<sub>0,33</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. (b) Sr<sub>0,40</sub>La<sub>0,40</sub>TiO<sub>3±δ</sub>.

La cantidad de combustible consumido y la temperatura en la que se alcanza el máximo valor vienen recogidas en la siguiente *Tabla 6.1*. Sin considerar la especie de mayor sustitución (Sr<sub>0,40</sub>La<sub>0,40</sub>TiO<sub>3±δ</sub>) cuyo valor se aproxima a los 0,0016a.u, la intensidad máxima de la señal oscila entre los 0,0011-0,0012a.u, lo que indica que el grado de reducción es similar en todas las fases; sin embargo, la cantidad de gas invertido varía en función de la especie.

**Tabla 6.1.** Cantidad de H<sub>2</sub> consumido y temperatura en la que se alcanza el máximo valor en las medidas TPR realizadas al sistema Sr<sub>1-(3x/2)</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub> (x=0; 0,10; 0,20; 0,33 y 0,40).

FASE	Área	T (°C) máximo
SrTiO <sub>3±δ</sub>	0,0447	535
Sr <sub>0,85</sub> La <sub>0,10</sub> TiO <sub>3±δ</sub>	0,0412	510
Sr <sub>0,70</sub> La <sub>0,20</sub> TiO <sub>3±δ</sub>	0,0358	500
Sr <sub>0,50</sub> La <sub>0,33</sub> TiO <sub>3±δ</sub>	0,0276	490
Sr <sub>0,40</sub> La <sub>0,40</sub> TiO <sub>3±δ</sub>	0,0328	480

Existe una relación inversa entre el  $H_2$  consumido y el porcentaje de La; se requiere una menor cantidad de agente reductor en aquellos óxidos con mayor contenido del lantánido. Este resultado sugiere que la sustitución de Sr favorece la transición  $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$  durante el tratamiento a altas temperaturas en condiciones reductoras, resultando especies más sensibles a dicha atmósfera.

Si se comparan los datos presentados por cada familia, la intensidad de las señales correspondientes a la serie  $Sr_{1-x}La_xTiO_{3\pm\delta}$  son muy superiores (varios órdenes de magnitud) respecto a los titanatos  $Sr_{1-(3x/2)}La_xTiO_{3\pm\delta}$ ; estos experimentos reafirman la conclusión generada con los análisis TGA en el capítulo 4 que sostiene que las fases estequiométricas son más reducibles que las deficientes en A para un mismo valor de x. Esto implica que, a priori, el número de portadores de carga electrónicos será superior en las fases estequiométricas y, por tanto, podrían esperarse unos mayores valores de conductividad electrónica. Este resultado coincide con los estudios de conductividad en función del  $pO_2$  presentados en el capítulo 5.

## **6.2 Estudio sobre el comportamiento del SLT en $CH_4$ (BSE+EDS)**

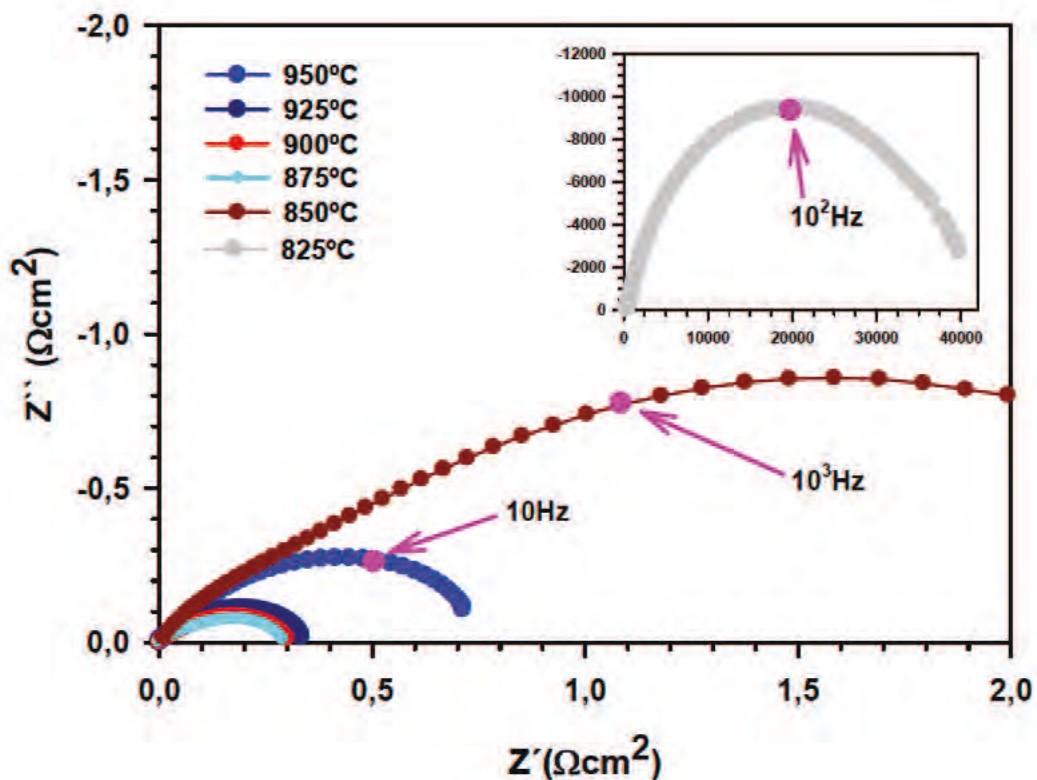
### **6.2.1 Temperatura de trabajo 950°C**

Como se ha indicado en el anterior capítulo, en los sistemas  $Sr_{1-x}La_xTiO_{3\pm\delta}$  y  $Sr_{1-(3x/2)}La_xTiO_{3\pm\delta}$  se produce un incremento en la actividad electrocatalítica a mayores temperaturas en diferentes atmósferas reductoras (5% de  $H_2$  en Ar y  $H_2$ , ambos humedecidos un 3% aprox.). Sin embargo, las  $R_p$  logradas en  $CH_4$  para la celda simétrica Pt(colector)/SLT+YSZ(electrodo)/YSZ(electrolito), donde SLT corresponde al óxido  $Sr_{0,67}La_{0,33}TiO_{3\pm\delta}$ , sugieren la activación del proceso de craqueo. Como se puede ver en la Fig. 6.4, el sistema no responden a la tendencia esperada presentando un comportamiento "errático". En la figura se observa de inicio una clara disminución de la



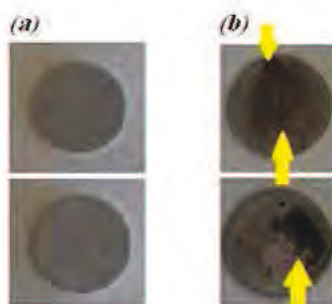
resistencia de polarización entre 950-875°C, mientras que para temperaturas más bajas (850-825°C) se produce un brusco crecimiento en los valores de impedancia. Una posible explicación para este comportamiento es la formación de pequeños depósitos de carbono que favorecen la conducción eléctrica a través del electrodo en las etapas iniciales. El problema reside en que los depósitos siguen creciendo, llegando a ocluir los poros e impidiendo el acceso del combustible a la TPB.

Se selecciona 1h como tiempo de estabilización del sistema a cada temperatura y 30min. para llevarse a cabo el cambio térmico; por lo tanto, se puede indicar que la obstrucción del ánodo comienza transcurridas unas 6h de funcionamiento en CH<sub>4</sub> a altas temperaturas.



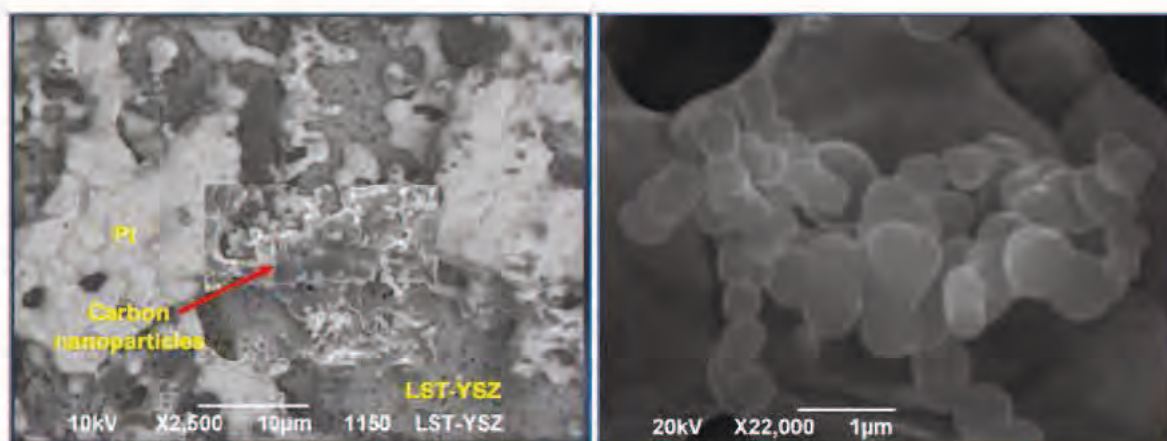
**Fig. 6.4.** Diagramas de Nyquist de la celda simétrica Pt(colector)/SLT-YSZ(electrodo)/YSZ(electrolito), donde SLT= $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm 6}$ , medidos a 900°C en CH<sub>4</sub>. Celda con hilos de Pt. Proporciones 1:1 aglomerante:composite (1:1 de SLT:YSZ) molido manualmente con mortero de ágata.

En la Fig. 6.5 se puede observar con claridad la presencia de hollín en las superficies de los electrodos de la celda simétrica medida en la celda electroquímica fabricada con hilos de Pt.



**Fig. 6.5.** Monocelda simétrica del composite  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}\text{-Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}$  (1:1 en peso) con Pt como colector de corriente. (a) disco sin medir. (b) tras el análisis CIS a 950-800°C (cada 25°C) en  $\text{CH}_4$  humedecido un 3% aprox. Los depósitos de C se señalan con flechas amarillas.

Un análisis SEM-BSE al disco simétrico medido confirma su presencia en la superficie de ambos electrodos en las condiciones de trabajo indicadas. En la Fig. 6.6 se puede observar la configuración que exhibe el carbono, esferas perfectas de tamaño en la escala submicrométrica (300-815nm aprox.).

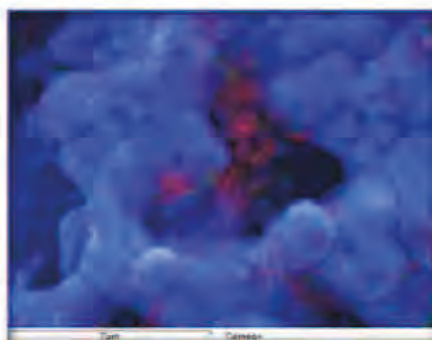


**Fig. 6.6.** Imagen superficial obtenida por SEM (combina SE y BSE) del electrodo de la monocelda simétrica de composición  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}\text{-Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}$  y con colector de corriente de Pt, tras la caracterización electroquímica a 950°C en  $\text{CH}_4$  humedecido un 3% aprox.



Tomándose como referencia trabajos previos de otros materiales ánodo con una conocida actividad catalítica en la formación de C en las condiciones de trabajo de las pilas SOFC, como son: Ni/YSZ <sup>[85, 206-207]</sup> o ceria (Cu-CeO<sub>2</sub>-ScSZ <sup>[56]</sup>) se esperan depósitos con forma de fibra (si las fases investigadas son activas al proceso). En algunos casos, también se ha observado un recubrimiento del electrodo; como publica Barnett y colaboradores en su trabajo con Ni-YSZ <sup>[207]</sup>. Pero, no se han encontrado referencias donde el carbono se presente como nanopartículas esféricas, lo cual sugiere diferente mecanismo de formación.

A continuación, en la siguiente micrografía (*Fig. 6.7*), se puede observar uno de los diversos análisis composicionales en imagen realizados con el software Cameo®. La coloración roja revela la existencia de elementos mucho más ligeros que los cerámicos y el Pt que componen la superficie porosa del disco (en azul). Esta señal se asocia al C formado; su localización coincide con las esferas encontradas. Se ratifica así su formación durante la oxidación del combustible. Este resultado revela que el Sr<sub>0,67</sub>La<sub>0,33</sub>TiO<sub>3±δ</sub> favorece aquel(los) proceso(s) catalítico(s) cuyo producto es el C.



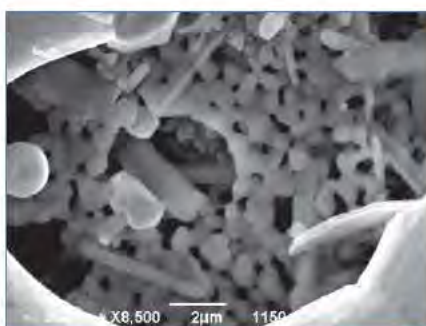
**Fig. 6.7.** Mapping superficial (combina SE y EDS) de uno de los electrodos de la monocelda simétrica de composición Sr<sub>0,67</sub>La<sub>0,33</sub>TiO<sub>3±δ</sub>-Zr<sub>0,92</sub>Y<sub>0,08</sub>O<sub>1,96</sub> con colector de corriente de Pt, tras la caracterización electroquímica a 950°C en CH<sub>4</sub> humedecido un 3% aprox.

Aunque no se han publicado estudios, en el campo de las pilas de combustible se tiene conocimiento de las propiedades catalíticas del Pt en estas condiciones de trabajo (elevadas temperaturas en presencia de hidrocarburos). Para evitar que la elección del



colector de corriente genere conclusiones erróneas en la posible actividad del SLT, se propone repetir el experimento, pero en esta ocasión empleando Au como colector de corriente, ya que se suele considerar como inerte/poco activo.

Tras la nueva caracterización electroquímica, los estudios SEM+EDS realizados al disco medido no evidencian ningún resto de C (Fig. 6.8). Según la bibliografía consultada, el trabajo realizado por Barnett y colaboradores sugieren que el titanato  $\text{Sr}_{0,80}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  utilizado como soporte influye positivamente en la eliminación de los posibles restos de C generados cuando se trabaja con  $\text{CH}_4$  en el ánodo SLT-Ni/SDC-Ni-YSZ y Au como colector de corriente <sup>[208]</sup>. Varias publicaciones encontradas suponen un posible efecto sinérgico entre metales en aleaciones Au/Ni del ánodo Au-Ni-YSZ que favorecen el *steam reforming* del combustible o la reacción del  $\text{H}_2\text{O}(\text{v})$  con el C <sup>[209-211]</sup>.



**Fig. 6.8.** Micrografía obtenida por SEM (BSE) de uno de los electrodos de la monocelda simétrica de composición  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}\text{-Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}$  con Au como colector de corriente, tras la caracterización electroquímica a  $950^\circ\text{C}$  en  $\text{CH}_4$  humedecido un 3% aprox.

Los análisis SEM al disco caracterizado y los datos aportados por las referencias indicadas, pueden hacer surgir la duda de si el metal precioso actúa como mero conductor, sin efecto en las posibles reacciones catalíticas, o si este elemento puede no ser inerte en las condiciones de trabajo. Si tal propiedad se confirma, el uso del Au tiene un efecto electroquímico beneficioso, pero presenta el inconveniente de que puede enmascarar la respuesta real del material estudiado en el caso de emplearse como colector de corriente.

Comparando las fotografías contenidas en la Fig. 6.9 se puede apreciar claramente el resultado de utilizar celdas electroquímicas fabricadas con hilos de Au o Pt cuando se caracteriza (a 900°C durante un periodo de tiempo prolongado) una fase activa en la síntesis de C.



**Fig. 6.9.** Fotografías de parte superior de la celda electroquímica con disco simétrico (SLT-YSZ donde  $\text{SLT}=\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ ) medido en  $\text{CH}_4$  a 900°C. (a) Celda con hilos de Au (tiempo de medida 20h). (b) Celda con hilos de Pt (tiempo de medida 8h y 30 min.).

### 6.2.2 Temperatura de trabajo 900°C

A continuación se muestran los análisis SEM realizados a los discos simétricos tras su caracterización electroquímica en  $\text{CH}_4$ . Como se estudió en el capítulo 5, en este caso, sólo se utiliza como colector de corriente el Pt.

#### Familia $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$

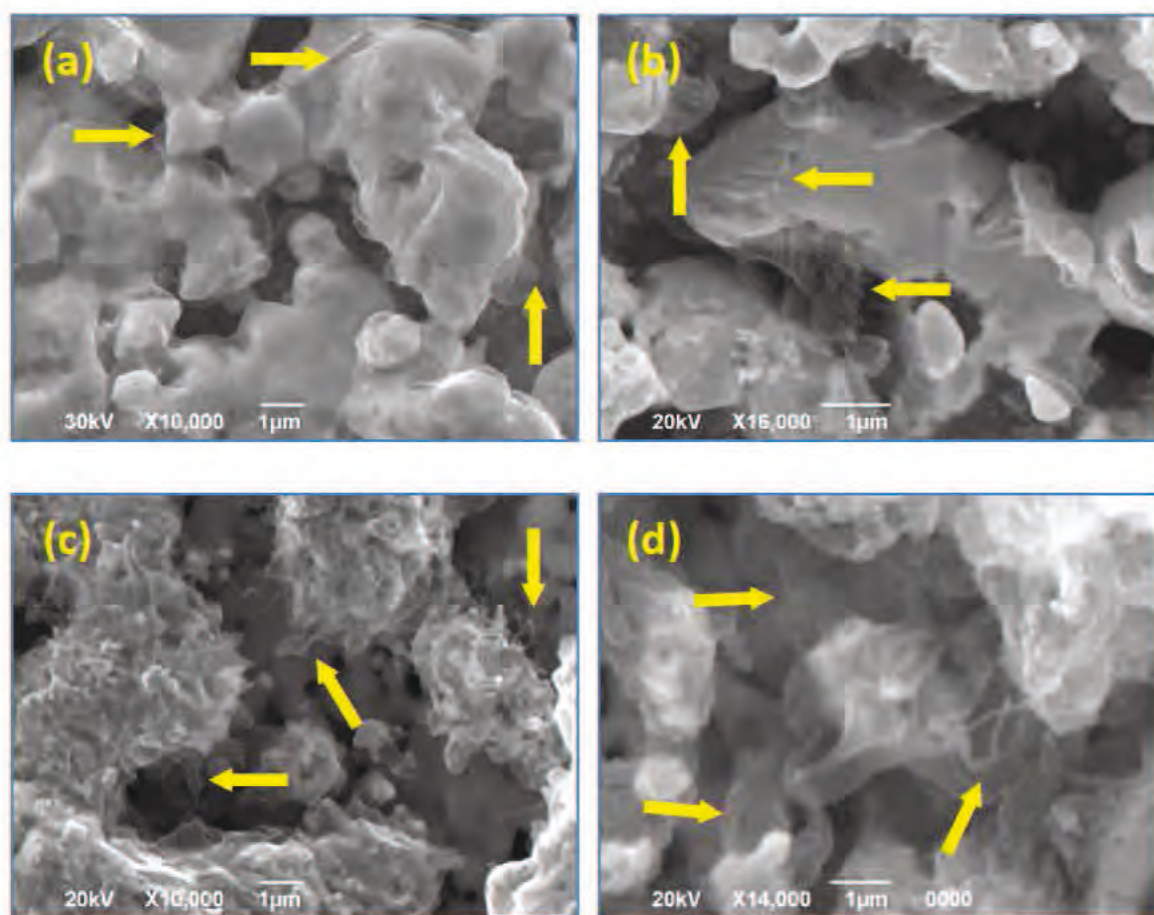
En las siguientes imágenes contenidas en la Fig. 6.10, se puede contemplar restos de carbono en todas las muestras estequiométricas. Este resultado puede indicar una posible actividad catalítica en todas las composiciones estudiadas de la serie.

Si se compara la fase estequiométrica de mayor sustitución,  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ , a 950°C y 900°C, se cumple (como se indica en la referencia <sup>[85]</sup>) que uno de los factores que influyen en la forma en la que se presenta el carbono son las condiciones



termodinámicas; en este caso, el parámetro variable es la temperatura (se produce una disminución de 50°C).

Es importante indicar que es difícil controlar la forma y la velocidad de su crecimiento; en unos casos estos restos se presentan como fibras (Fig. 6.10 (b)-(d)); mientras que en otras se produce un completo recubrimiento del cerámico y del colector (un claro ejemplo se aprecia en la imagen (a) de la Fig. 6.10).

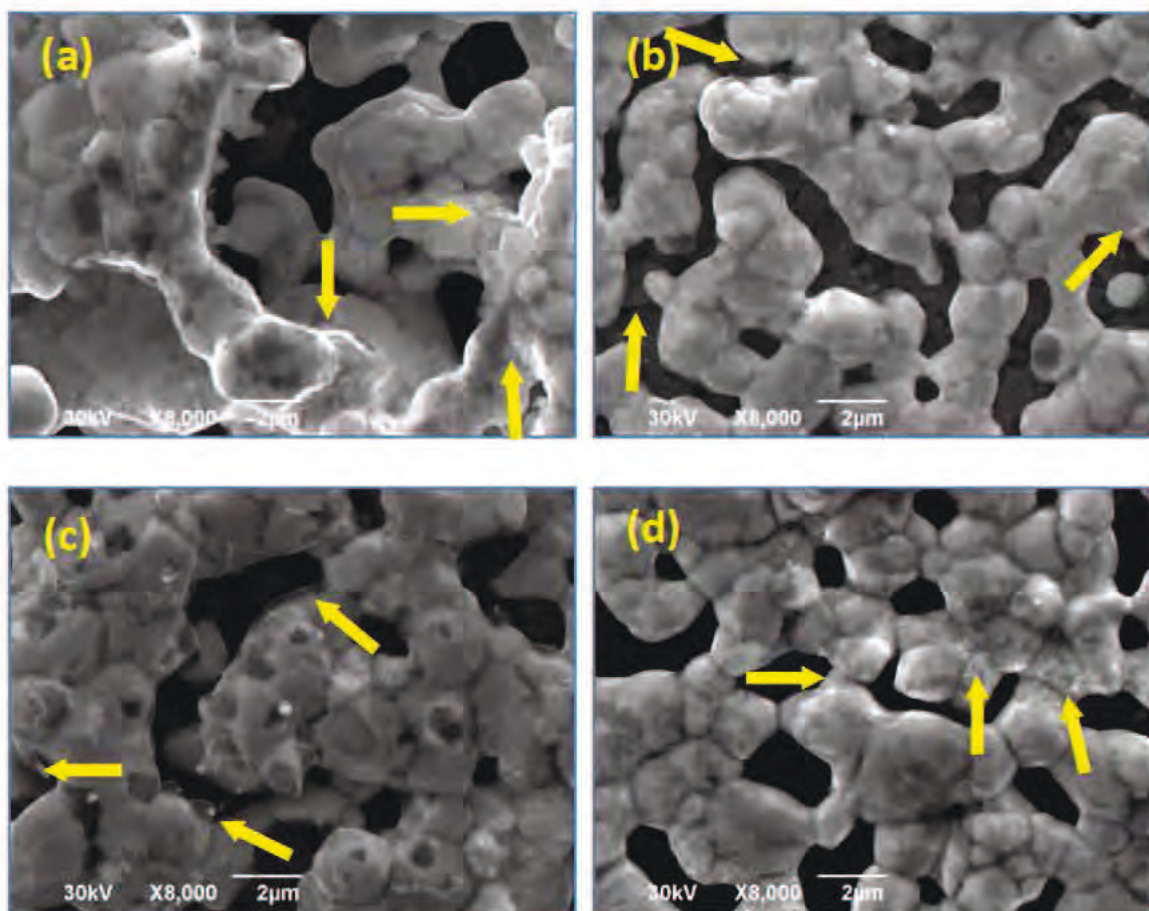


**Fig. 6.10.** Micrografías superficiales de los discos caracterizados electroquímicamente a 900°C en CH<sub>4</sub> humedecido un 3% aprox. y pertenecientes a la familia de titanatos Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. (a) SrTiO<sub>3</sub>. (b) Sr<sub>0.90</sub>La<sub>0.10</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. (c) Sr<sub>0.80</sub>La<sub>0.20</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. (d) Sr<sub>0.67</sub>La<sub>0.33</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. Como colector de corriente se utiliza Pt. Se marcan con flechas amarillas los depósitos de carbono.



### Familia $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$

A continuación, en las micrografías correspondientes a la serie deficiente en A (Fig. 6.11), se puede detectar, con mayor dificultad, recubrimientos de C en el electrodo. En este caso, no se detectan fibras como sucediera en la anterior familia. Este interesante resultado confirma que este sistema también podría poseer propiedades catalíticas, pero al tratarse de otra serie de derivados de titanatos de Sr, su actividad puede ser distinta.



**Fig. 6.11.** Micrografías superficiales de los discos caracterizados electroquímicamente a 900°C en  $\text{CH}_4$  humedecido un 3% aprox. y pertenecientes a la familia de titanatos  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Como colector de corriente se utiliza Pt. (a)  $\text{Sr}_{0.85}\text{La}_{0.10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . (b)  $\text{Sr}_{0.70}\text{La}_{0.20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . (c)  $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{0.33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . (d)  $\text{Sr}_{0.40}\text{La}_{0.40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Se señala con flechas amarillas los restos de C.

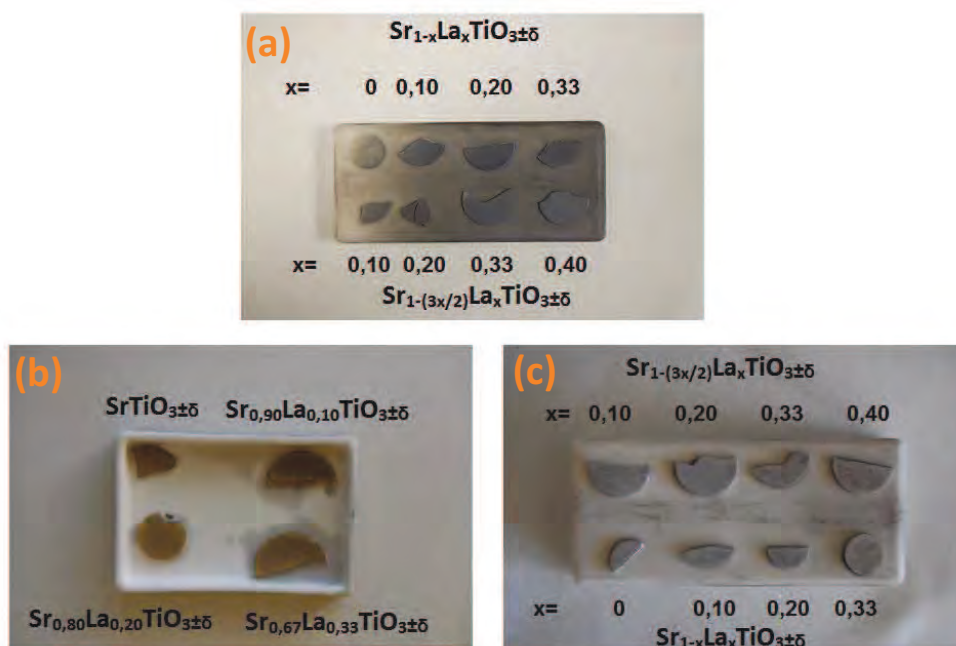
En este caso, las medidas fueron tomadas utilizando una celda electroquímica con hilos de Au. Con la serie  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$ , se usó una fabricada con Pt. Al no estar operativa, hubo que cambiar de celda. Nuevamente, los resultados experimentales generados al trabajar con Au en el entorno, incitan a pensar en la posible actividad del metal precioso.

El origen de estos restos encontrados pueden ser dos: las propiedades catalíticas del colector (como se indicó con anterioridad) o la actividad de los titanatos. En el segundo de los casos, si su formación depende únicamente de la temperatura alcanzada, será la reacción de craqueo la responsable de su aparición. En cambio, si se activa el proceso electroquímico de oxidación parcial o la reacción catalítica de “*Steam reforming*” del  $\text{CH}_4$ , se produce CO. Este gas promueve, e incluso puede favorecer, la reacción de Boudouard (ver *Tabla 1.4* del capítulo 1) <sup>[57]</sup>. La asignación a uno u otro mecanismo de síntesis es difícil de determinar, aunque trabajos previos en derivados del  $\text{CaTiO}_3$  sugieren que lo que se produce es el craqueo de  $\text{CH}_4$  <sup>[212]</sup>.

### **6.3 Análisis mediante microscopía electrónica de barrido (BSE + EDS)**

Debido a las dudas fundadas en los anteriores análisis, sobre el posible promotor (Pt o YSZ-SLT) del C detectado en los electrodos de los discos caracterizados en  $\text{CH}_4$ , se procede a los análisis BSE y EDS de las diversas pruebas desarrolladas a los fragmentos de disco (cuyo procedimiento de elaboración y posterior tratamiento vienen recogidos en el capítulo 3). Se pretende así descubrir si los óxidos SLT presentan propiedades catalíticas en atmósferas de dicha composición.

Al recoger las muestras tratadas, puede parecer obvio que presenten restos de C por el marcado viraje de color (ver *Fig. 6.12*), pero se debe considerar que los titanatos reducidos muestran una coloración azul oscuro/gris oscuro casi negro. Es necesario esperar los resultados de pruebas concluyentes para confirmar tal deducción.



**Fig. 6.12.** Fotografía de las muestras, tras el tratamiento térmico (900°C) en CH<sub>4</sub> seco. (a) fragmentos de disco con el composite (YSZ-SLT) adherido. (b) fragmentos de disco con el composite (YSZ-SLT) y Au. (c) fragmentos de disco con el composite (YSZ-SLT) y Pt.

Tras los ensayos realizados en atmósfera humedecida (3% H<sub>2</sub>O(v)), no fue posible detectar con nitidez la presencia de C mediante BSE y EDS en ninguno de los fragmentos tratados. Sin embargo, restos del elemento son detectados en las muestras en las que el combustible utilizado estaba seco (los datos y resultados están contenidos en la *Tabla 6.2*). Este efecto nos permite concluir que la reacción del C(s) (*Tabla 1.4* del capítulo 1) con la humedad que arrastra el gas tiene lugar, y que dicha reacción domina al proceso de craqueo a la temperatura y [H<sub>2</sub>O(v)] indicadas <sup>[139]</sup>.



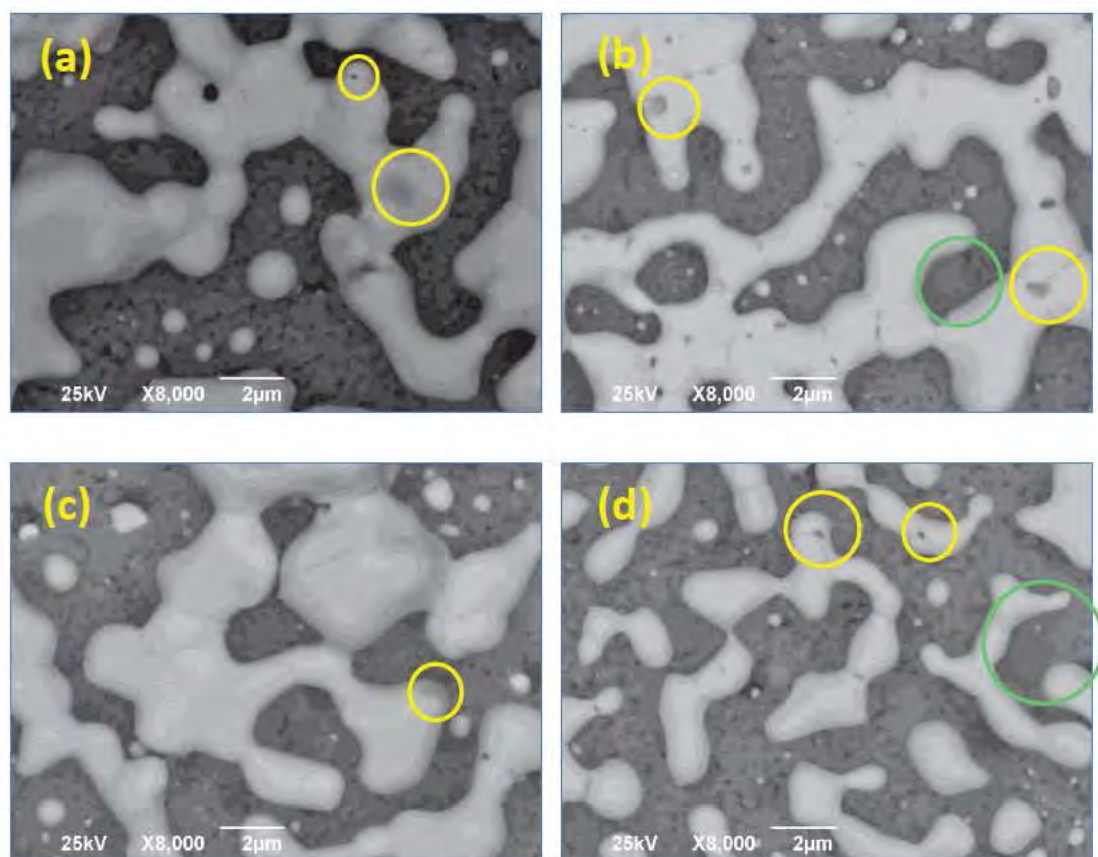
**Tabla 6.2.** Resultados obtenidos en los espectrogramas registrados tras el análisis superficial mediante EDS de las muestras expuestas durante 1h a 900°C.

FASES	COLECTOR	ÁTMÓSFERA DE TRABAJO (300sccm CH <sub>4</sub> )	Carbono (EDS)
Sr <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> TiO <sub>3-δ</sub>	Pt	3% H <sub>2</sub> O(v).	NO
Sr <sub>1-{3x/2}}</sub> La <sub>x</sub> TiO <sub>3-δ</sub>			NO
Sr <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> TiO <sub>3-δ</sub>	Au		NO
Sr <sub>1-{3x/2}}</sub> La <sub>x</sub> TiO <sub>3-δ</sub>			NO
Sr <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> TiO <sub>3-δ</sub>	Sin colector		NO
Sr <sub>1-{3x/2}}</sub> La <sub>x</sub> TiO <sub>3-δ</sub>			NO
Sr <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> TiO <sub>3-δ</sub>	Pt	SECO	SI
Sr <sub>1-{3x/2}}</sub> La <sub>x</sub> TiO <sub>3-δ</sub>			SI
Sr <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> TiO <sub>3-δ</sub>	Au		SI
Sr <sub>1-{3x/2}}</sub> La <sub>x</sub> TiO <sub>3-δ</sub>			SI
Sr <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> TiO <sub>3-δ</sub>	Sin colector		SI
Sr <sub>1-{3x/2}}</sub> La <sub>x</sub> TiO <sub>3-δ</sub>			SI

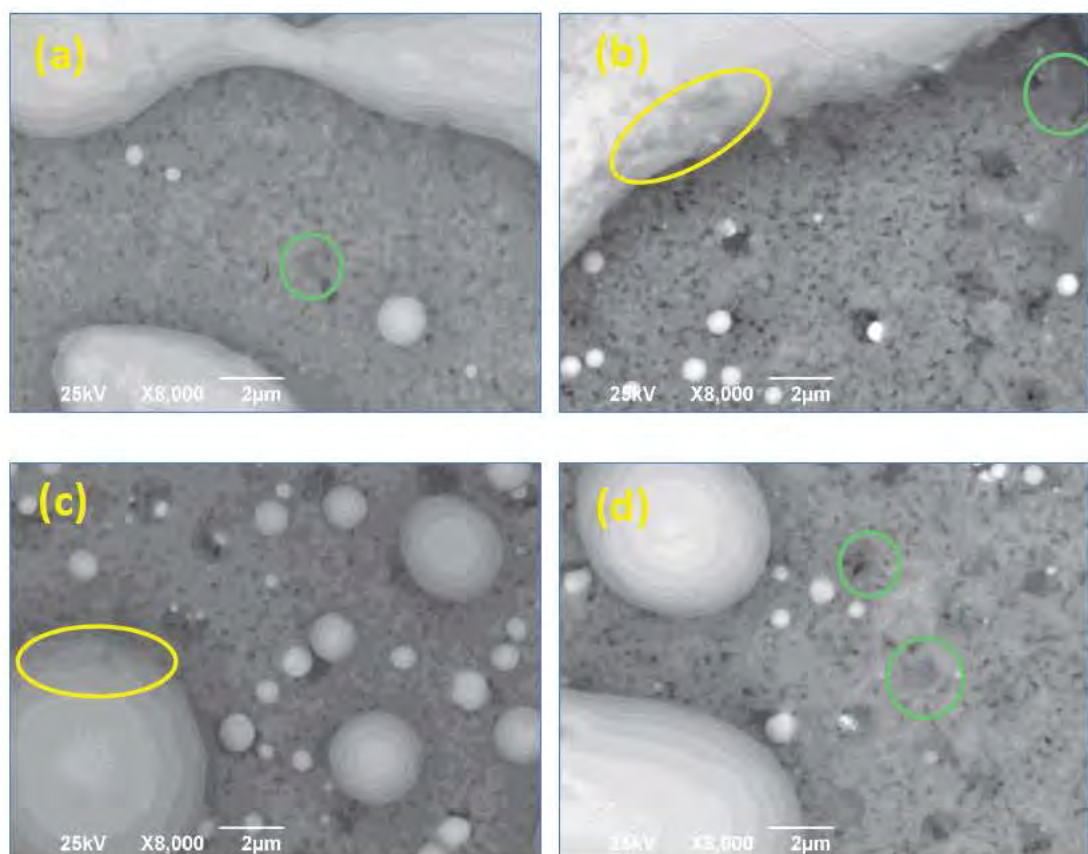
### Familia $Sr_{1-x}La_xTiO_{3\pm\delta}$

Como puede verse en las micrografías generadas por SEM recogidas en las *Figs. 6.13-6.15*, los estudios por BSE no revelan claramente depósitos de C en ninguno de los casos (Pt, Au o libre de metal, respectivamente) debido al débil contraste originado por el pequeño tamaño de partícula y/o los delgados espesores de las capas acumuladas sobre el cerámico y/o el metal.

Aún así, y a pesar de la breve calcinación en CH<sub>4</sub>, se ha podido detectar pequeños restos que confirman su síntesis en aquellas muestras con colector de corriente (*Figs. 6.13-6.14*). Por el contrario, en las imágenes correspondientes a los fragmentos de disco libre de metal (*Fig. 6.15*) no se localiza ningún resto sólido.

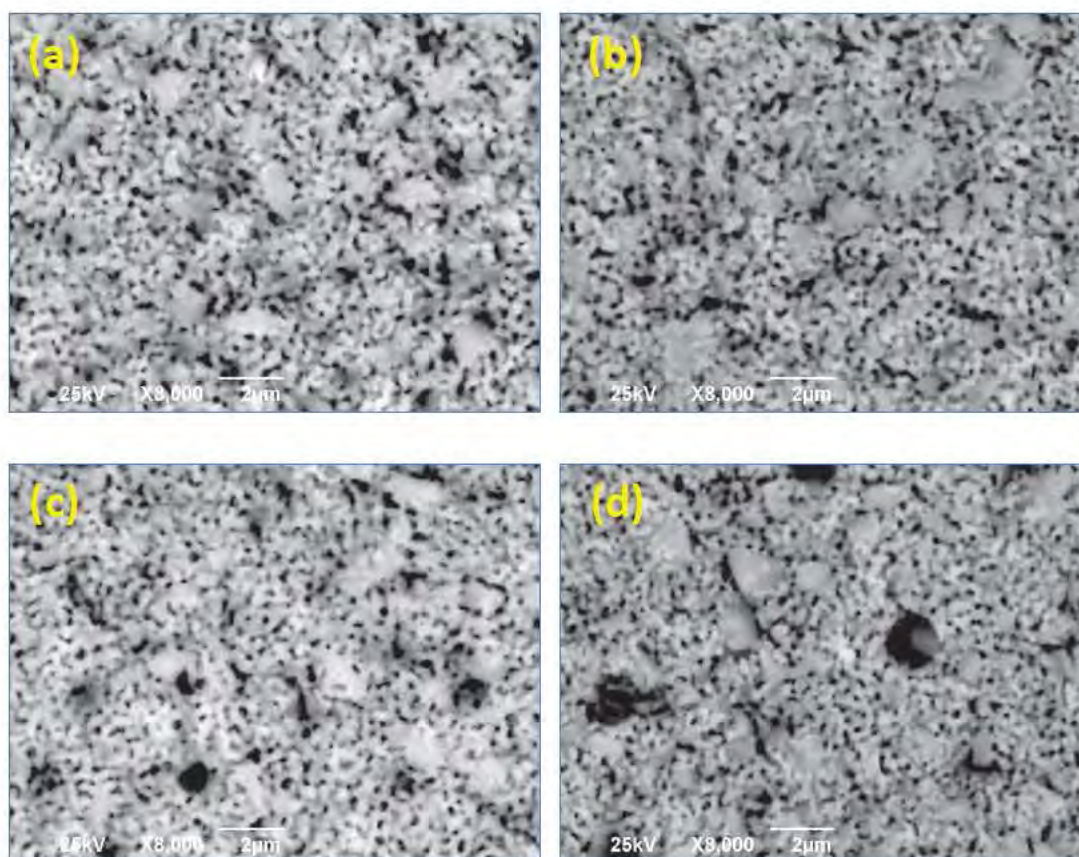


**Fig. 6.13.** Micrografías obtenidas por SEM (BSE) de la superficie porosa de los diferentes composites SLT-YSZ con colector de Pt después de aplicarle un tratamiento térmico a 900°C durante 1h en CH<sub>4</sub> seco. (a) SrTiO<sub>3±δ</sub>. (b) Sr<sub>0,90</sub>La<sub>0,10</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. (c) Sr<sub>0,80</sub>La<sub>0,20</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. (d) Sr<sub>0,67</sub>La<sub>0,33</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. Presencia de C: (anillo verde) sobre el composite, (anillo amarillo) sobre el Pt.



**Fig. 6.14.** Micrografías obtenidas por SEM (BSE) de la superficie porosa de los diferentes composites SLT-YSZ con colector de Au tras aplicarle un tratamiento térmico en CH<sub>4</sub> seco a 900°C durante 1h. (a) SrTiO<sub>3±δ</sub>. (b) Sr<sub>0,90</sub>La<sub>0,10</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. (c) Sr<sub>0,80</sub>La<sub>0,20</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. (d) Sr<sub>0,67</sub>La<sub>0,33</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. Presencia de C: (anillo verde) sobre el composite, (anillo amarillo) sobre el Au.

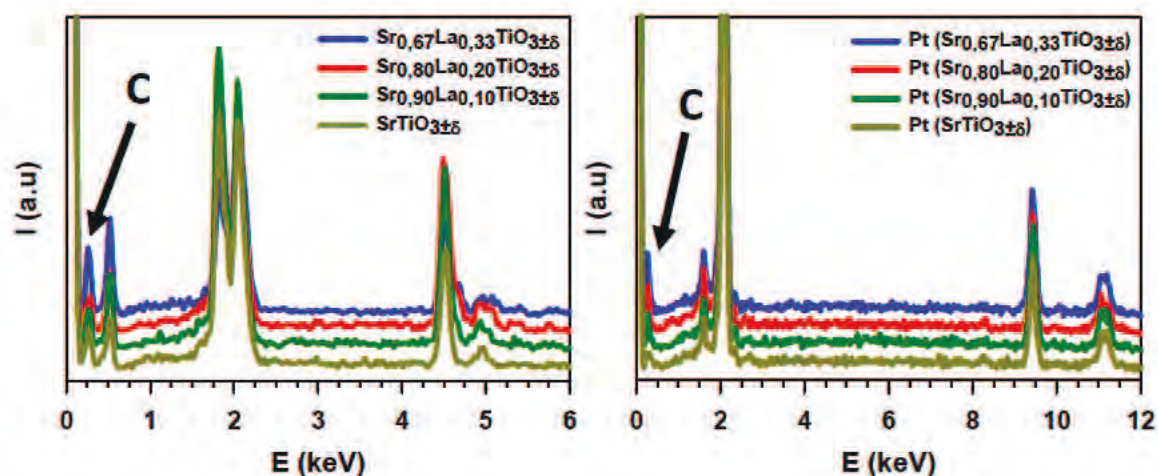




**Fig. 6.15.** Micrografías obtenidas por SEM (BSE) de la superficie porosa de los diferentes composites SLT-YSZ tras aplicarle un tratamiento térmico a 900°C durante 1h en CH<sub>4</sub> seco. (a) SrTiO<sub>3±δ</sub>. (b) Sr<sub>0,90</sub>La<sub>0,10</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. (c) Sr<sub>0,80</sub>La<sub>0,20</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. (d) Sr<sub>0,67</sub>La<sub>0,33</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. Las imágenes no reflejan presencia de C.

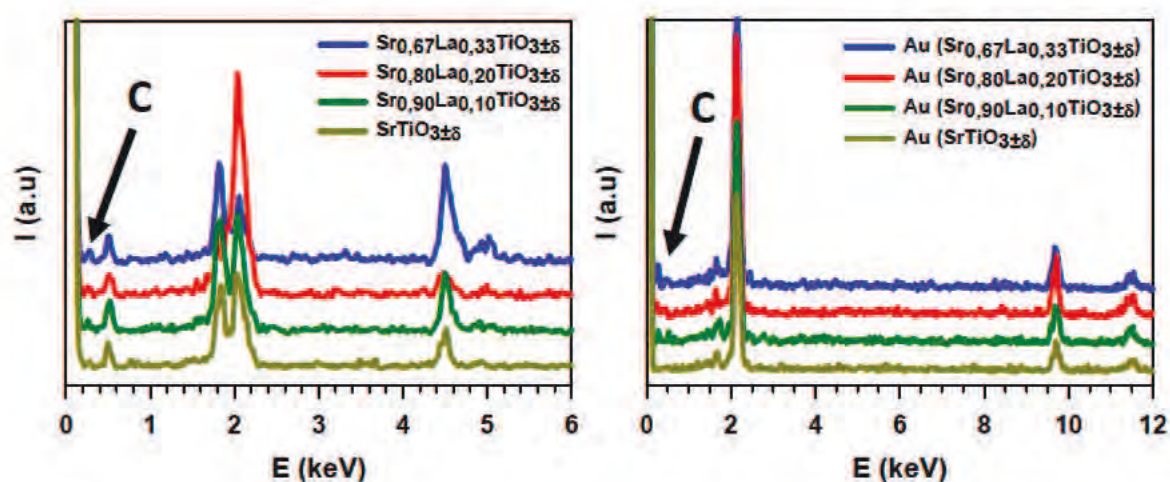
Los resultados logrados en un posterior análisis EDS se recogen en las *Figs. 6.16-6.18*; las conclusiones generadas respaldan las generadas mediante BSE. La combinación de ambas técnicas permite esclarecer esta hipótesis.

Como es de esperar, la señal de C se detecta claramente en los fragmentos de disco con Pt, y procede en ambas zonas: el área correspondiente al composite y al metal.



**Fig. 6.16.** Espectrografía comparativa de los diferentes composites (YSZ- $Sr_{1-x}La_xTiO_{3\pm\delta}$  con  $x=0; 0,10; 0,20$  y  $0,33$ ) en función del contenido en La. Análisis realizados a la superficie porosa de cada una de las muestras con colector de Pt adherido. (Izquierda) Análisis del composite. (Derecha) Análisis Pt.

Sin embargo, en los análisis realizados a las muestras con colector de Au, el pico del C es prácticamente despreciable en la superficie del composite, y no se detecta (salvo en el caso  $x=0,33$ ) sobre el elemento metálico. Como se advirtió previamente, este resultado puede deberse a la actividad del metal precioso.



**Fig. 6.17.** Espectrografía comparativa de los diferentes composites (YSZ- $Sr_{1-x}La_xTiO_{3\pm\delta}$  con  $x=0; 0,10; 0,20$  y  $0,33$ ) en función del contenido en La. Estudios realizados a la superficie porosa de cada una de las muestras con colector de Au adherido. (Izquierda) Análisis del composite. (Derecha) Análisis Au.



Las pruebas realizadas al composite libre de colector de corriente permiten eliminar el posible efecto del metal, y determinar si la catálisis se debe al composite SLT-YSZ. En la siguiente Fig. 6.18 los espectrogramas revelan que el material electrodo promueve la formación de C en las condiciones aplicadas.

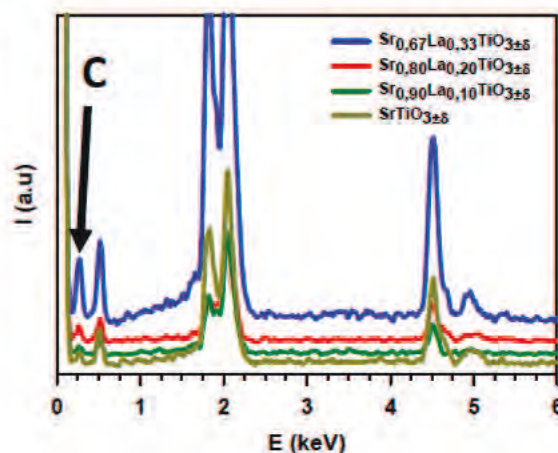


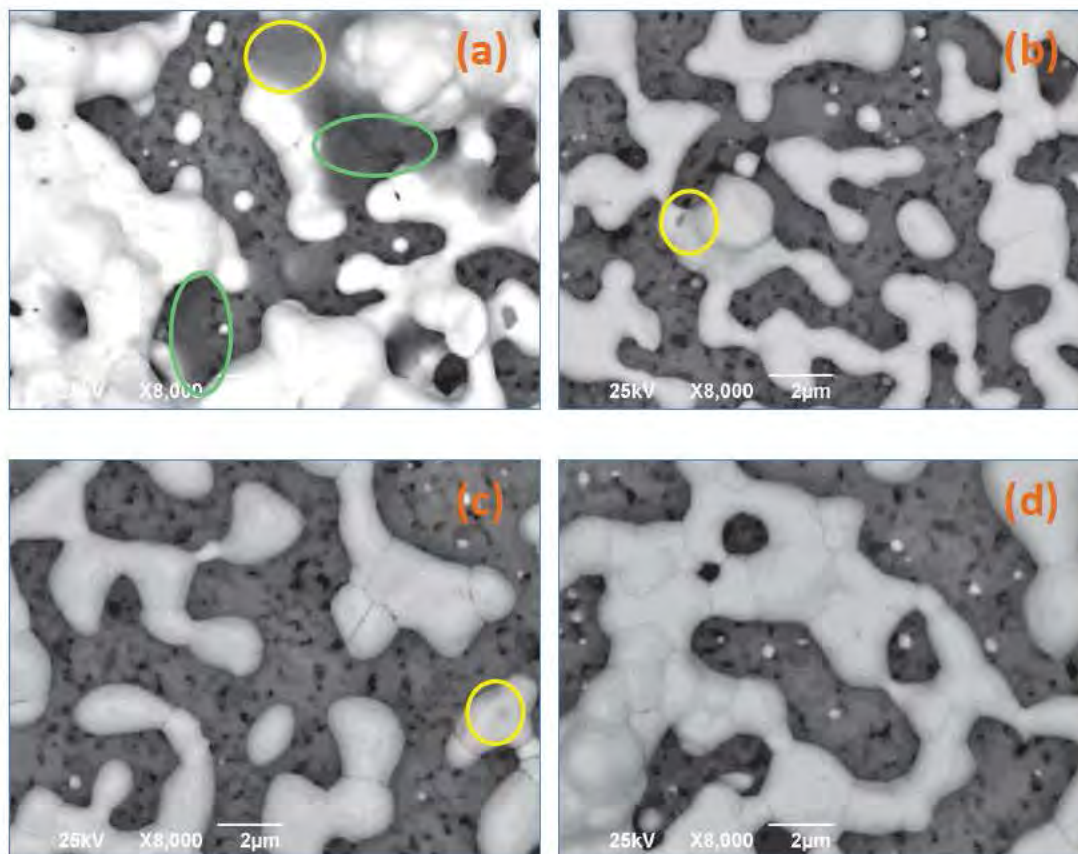
Fig. 6.18. Espectrografía comparativa de los diferentes composites (YSZ- $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  con  $x=0; 0,10; 0,20$  y  $0,33$ ) en función del contenido en La. Datos registrados de las superficies porosas de SLT-YSZ para cada una de las muestras.

#### Familia $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$

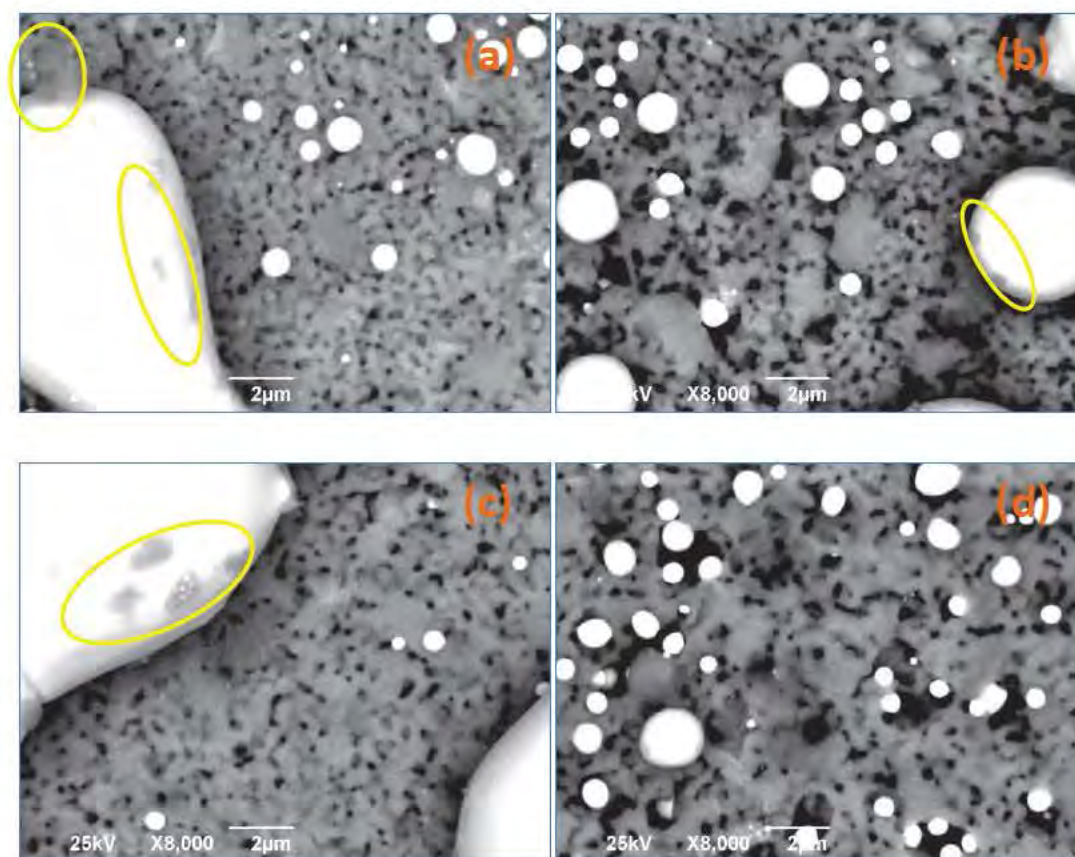
A pesar del breve periodo de calcinación en  $\text{CH}_4$ , el tratamiento es suficiente para determinar si la familia de titanatos estequiométrica también es activa. Como sucede en el sistema anterior, si se combinan los resultados conseguidos en ambas técnicas (BSE y EDS), se concluye que, igual que ocurre con la serie  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$ , las fases deficientes favorecen la formación de C.

Es necesario destacar la mayor dificultad para hallar carbono en las zonas correspondientes al composite mediante BSE (Figs. 6.19-6.21) en todos los casos (Pt, Au y muestras libres de metal).



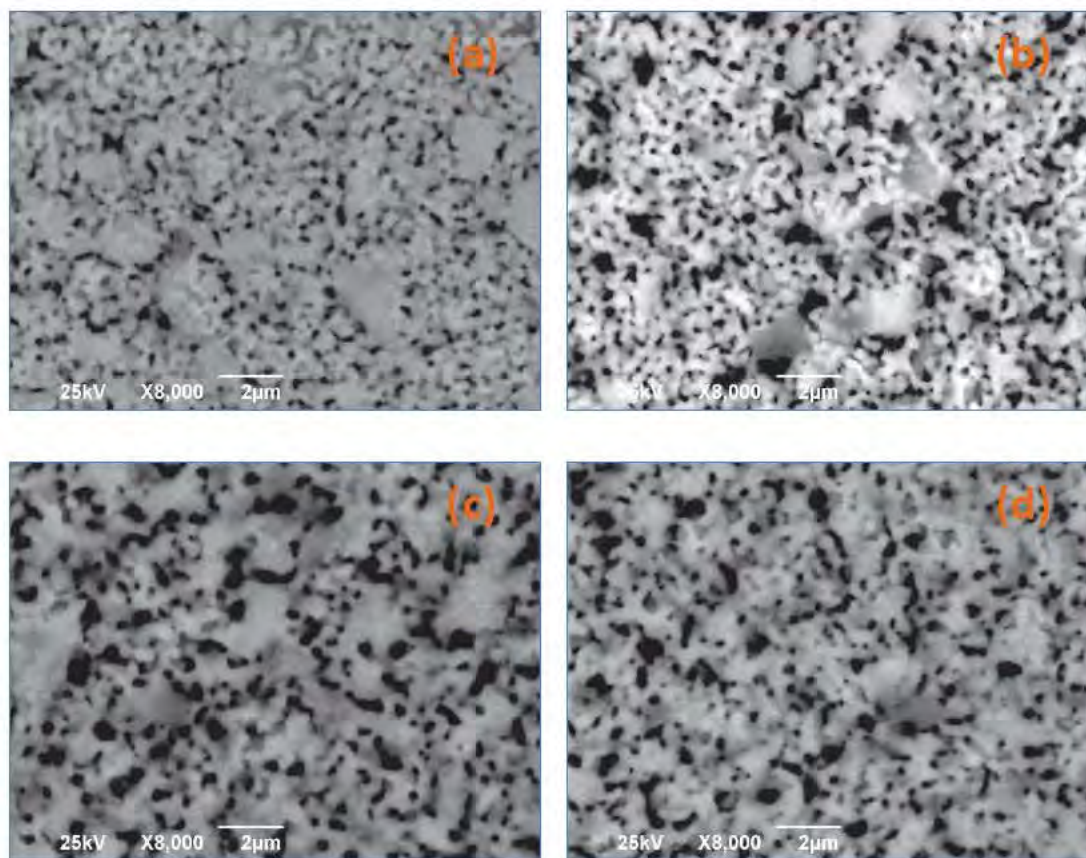


**Fig. 6.19.** Micrografías registradas mediante SEM (BSE) de la superficie porosa de los diferentes composites YSZ- $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  con  $x=0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$  con Pt tras aplicarle un tratamiento térmico a  $900^\circ\text{C}$  durante 1h en  $\text{CH}_4$  seco. (a)  $\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . (b)  $\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . (c)  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . (d)  $\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Presencia de C: (anillo verde) sobre el composite, (anillo amarillo) sobre el Pt. Con excepción del titanato con  $x=0,10$ , no se manifiesta ninguna presencia de C en el composite.



**Fig. 6.20.** Micrografías registradas mediante SEM (BSE) de la superficie porosa de los diferentes composites  $\text{YSZ-Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  con  $x=0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$  con Au tras aplicarle un tratamiento térmico a  $900^\circ\text{C}$  durante 1h en  $\text{CH}_4$  seco. (a)  $\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . (b)  $\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . (c)  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . (d)  $\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Presencia de C sobre el colector de corriente, Au (anillo amarillo). En este caso no se detecta ningún resto de C en la zona correspondiente al composite.





**Fig. 6.21.** Micrografías registradas mediante EDS de la superficie porosa YSZ- $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  con  $x=0,10$ ;  $0,20$ ;  $0,33$  y  $0,40$  tras aplicarle un tratamiento térmico de 1h a  $900^\circ\text{C}$  en  $\text{CH}_4$  seco. No se localizan depósitos de C en ninguna muestra. (a)  $\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . (b)  $\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . (c)  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . (d)  $\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .

Contrario a los resultados aportados mediante BSE, en todas las espectrografías registradas mediante análisis EDS (ver Figs. 6.22-6.24) a los fragmentos de disco analizados para la familia de titanatos  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$ , se detecta la señal perteneciente al C en ambas superficies: metálica y cerámica.



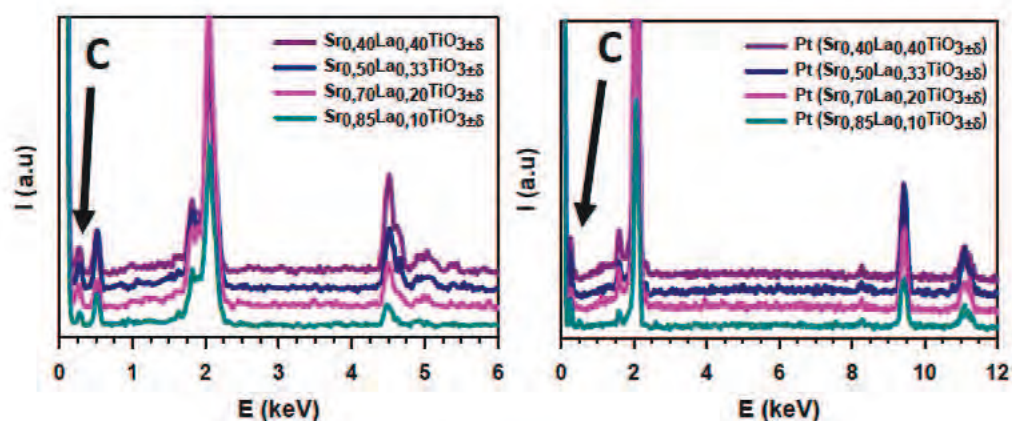


Fig. 6.22. Espectrografía comparativa de los diferentes composites (YSZ-Sr<sub>1-(3x/2)</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub> con x=0,10; 0,20; 0,33 y 0,40) en función del contenido en La. Análisis realizados a la superficie porosa de cada una de las muestras con colector de Pt adherido. (Izquierda) Análisis del composite. (Derecha) Análisis Pt.

Un dato relevante en esta familia, respecto a la estequiometría, es el hecho de detectar C con mayor facilidad en los espectrogramas correspondientes a los ensayos realizados a las muestras con Au. Pero el ensayo y la técnica no permiten comparar los sistemas y establecer hipótesis sobre una mayor actividad; una cuantificación induciría error.

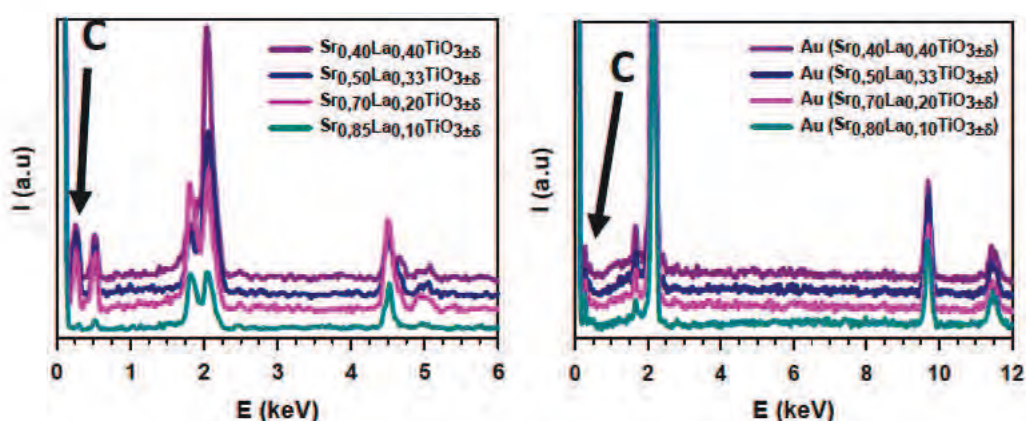
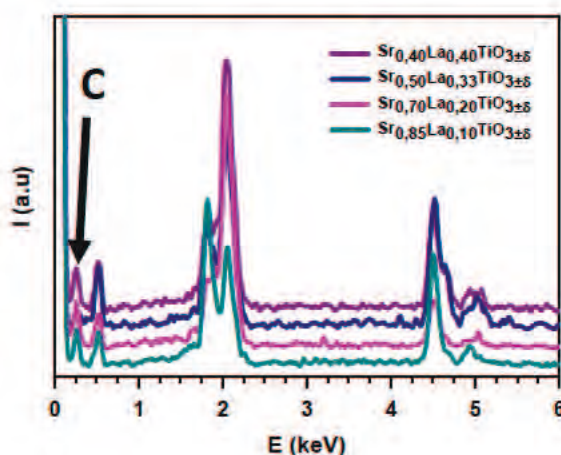


Fig. 6.23. Espectrografía comparativa de los diferentes composites (YSZ-Sr<sub>1-(3x/2)</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub> con x=0,10; 0,20; 0,33 y 0,40) en función del contenido en La. Análisis realizados a la superficie porosa de cada una de las muestras con colector de Au adherido. (Izquierda) Análisis del composite. (Derecha) Análisis Au.

Con la siguiente Fig. 6.24, se confirma claramente que la mezcla SLT-YSZ también es activa en el caso de emplear titanatos de la serie deficiente.



**Fig. 6.24.** Espectrografía comparativa de los diferentes composites (YSZ- $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  con  $x=0,10$ ;  $0,20$ ;  $0,33$  y  $0,40$ ) en función del contenido en La. Análisis realizados a la superficie porosa para cada una de las muestras.

Para finalizar el apartado, se concluye que, a pesar de los escasos y dispersos restos de C tras el breve tratamiento térmico aplicado, es evidente que existe actividad catalítica en ambas familias en las condiciones especificadas ( $900^\circ\text{C}$  en  $\text{CH}_4$ ).

## 6.4 Estudio termogravimétrico (TGA)

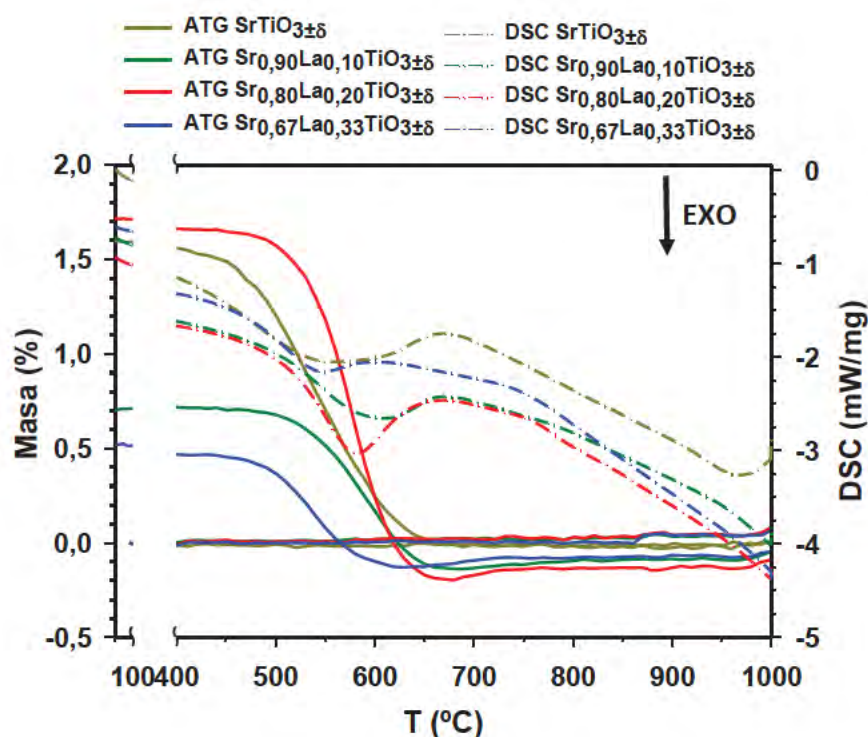
Esta técnica permite, en cierta manera, evaluar la actividad catalítica previamente demostrada de los óxidos investigados en  $\text{CH}_4$ . Debido a que el contacto entre muestra y gas no es homogéneo por todo el sólido (siendo mayoritario en la superficie), no se puede emplear este método con fines cuantitativos a pesar de homogeneizar lo máximo posible la muestra para los análisis TGA.

Como se ha indicado, un estudio comparativo entre las fases de una misma familia o entre sistemas induciría a error, pero es inevitable no ignorar las grandes diferencias



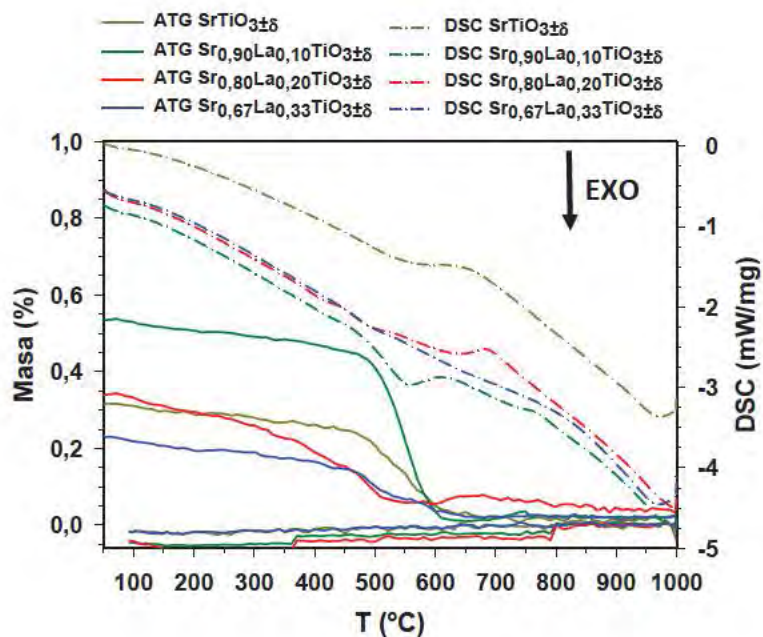
entre el uso de uno y otro tipo de atmósfera. En aquella que contiene  $\text{H}_2\text{O}(\text{v})$ , se obtiene claramente una menor pérdida de masa; este resultado es viable y se relaciona con la oxidación del C con el vapor (3%) arrastrado por el gas. Si se desea un estudio más exhaustivo sobre el efecto de la composición del gas en la catálisis, el empleo de las técnicas FTIR (del inglés "*Fourier transform infra-red spectroscopy*"), TPO y XPS ("*X-ray photoelectron spectroscopy*" en inglés), permiten desarrollar el análisis <sup>[213]</sup>.

Las termogravimetrías obtenidas siguen la tendencia esperada (Figs. 6.25-6.28), una pérdida de masa en cada proceso de oxidación. Las posibles reacciones que pueden ocurrir son:

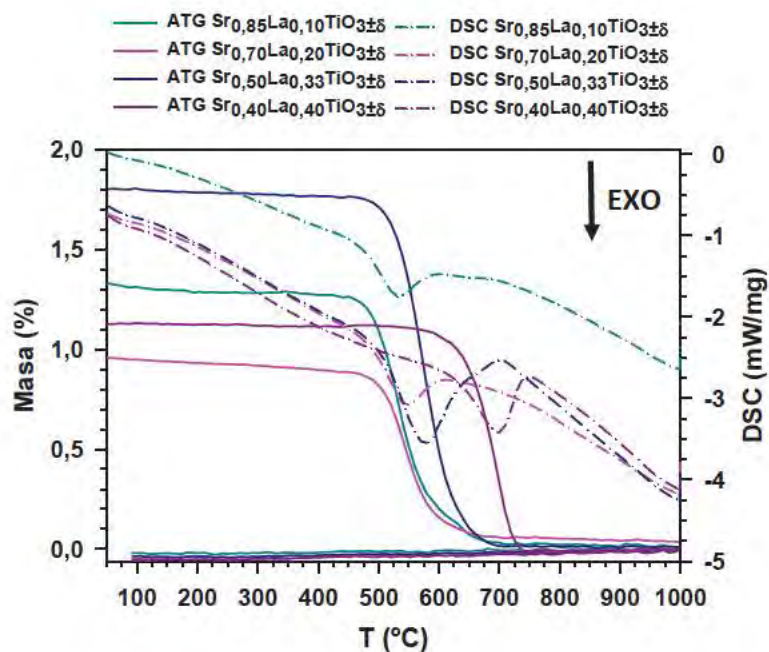


**Fig. 6.25.** Termograma comparativo y medidas DSC registradas tras las oxidaciones realizadas en  $\text{O}_2$  a 1000 $^{\circ}\text{C}$  durante 1h a las fases estequiométricas ( $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  pre-reducidas en  $\text{CH}_4$  seco; con  $x=0; 0,10; 0,20$  y  $0,33$ ).





**Fig. 6.26.** Termograma comparativo y medidas DSC registradas tras las oxidaciones realizadas en  $\text{O}_2$  a  $1000^{\circ}\text{C}$  durante 1h a las fases estequiométricas ( $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  pre-reducidas en  $\text{CH}_4$  humedecido un 3% aproximadamente; con  $x=0; 0,10; 0,20$  y  $0,33$ ).



**Fig. 6.27.** Termograma comparativo y medidas DSC registradas tras la oxidación en  $\text{O}_2$  a  $1000^{\circ}\text{C}$  durante 1h realizados a las diferentes muestras estudiadas y pertenecientes a la familia  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  pre-reducidas en  $\text{CH}_4$  seco, con  $x=0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ .

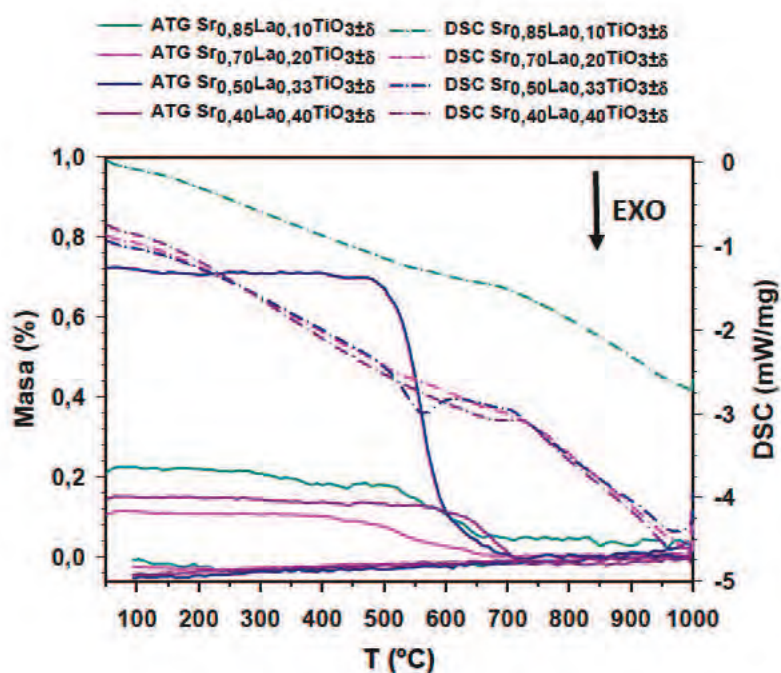


Fig. 6.28. Termograma comparativo y medidas DSC registradas tras la oxidación en  $O_2$  a  $1000^\circ C$  durante 1h realizados a las diferentes muestras estudiadas y pertenecientes a la familia  $Sr_{1-(3x/2)}La_xTiO_{3\pm\delta}$  pre-reducidas en  $CH_4$  humedecido un 3% aprox., para  $x=0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ .

Las variaciones de masa producidas en los diferentes estudios termogravimétricos a las muestras reducidas vienen recogidas en las *Tablas 6.3-6.4*.

**Tabla 6.3.** Variaciones de masa logradas en las termogravimetrías llevadas a cabo a los distintos ejemplares en polvo pre-reducidos en  $CH_4$  (3%  $H_2O(v)$  aprox.) durante 3h a  $900^\circ C$ .

$Sr_{1-x}La_xTiO_{3\pm\delta}$ ( $x=0; 0,10; 0,20$ y $0,33$ )	$\Delta m$ (%) $RT - T_{f.i.}$	$Sr_{1-(3x/2)}La_xTiO_{3\pm\delta}$ ( $x=0,10; 0,20; 0,33$ y $0,40$ )	$\Delta m$ (%) $RT - T_{f.i.}$
$SrTiO_{3\pm\delta}$	-0.34	$Sr_{0,85}La_{0,10}TiO_{3\pm\delta}$	-0.20
$Sr_{0,90}La_{0,10}TiO_{3\pm\delta}$	-0.58	$Sr_{0,70}La_{0,20}TiO_{3\pm\delta}$	-0.12
$Sr_{0,80}La_{0,20}TiO_{3\pm\delta}$	-0.38	$Sr_{0,50}La_{0,33}TiO_{3\pm\delta}$	-0.78
$Sr_{0,67}La_{0,33}TiO_{3\pm\delta}$	-0.25	$Sr_{0,40}La_{0,40}TiO_{3\pm\delta}$	-0.19

$T_{f.i.} \rightarrow$  Inicio de la etapa de enfriamiento.



**Tabla 6.4.** Variaciones de masa logradas en las termogravimetrías llevadas a cabo a los distintos ejemplares en polvo pre-reducidos en CH<sub>4</sub> seco durante 3h a 900°.

$Sr_{1-x}La_xTiO_{3\pm\delta}$	$\Delta m$ (%) RT – T <sub>i.o.</sub>	$\Delta m$ (%) T <sub>i.o.</sub> - 900°	$\Delta m$ (%) 900° - T <sub>f.i.</sub>	$Sr_{1-(3x/2)}La_xTiO_{3\pm\delta}$	$\Delta m$ (%) RT – T <sub>f.i.</sub>
$SrTiO_{3\pm\delta}$	-1.60			$Sr_{0,85}La_{0,10}TiO_{3\pm\delta}$	-1.35
$Sr_{0,90}La_{0,10}TiO_{3\pm\delta}$	-0,85 (690° aprox.)	0,05	0,09	$Sr_{0,70}La_{0,20}TiO_{3\pm\delta}$	-1.00
$Sr_{0,80}La_{0,20}TiO_{3\pm\delta}$	-1,91 (675° aprox.)	0,05	0,14	$Sr_{0,50}La_{0,33}TiO_{3\pm\delta}$	-1.83
$Sr_{0,67}La_{0,33}TiO_{3\pm\delta}$	-0,65 (630° aprox.)	0,05	0,07	$Sr_{0,40}La_{0,40}TiO_{3\pm\delta}$	-1.17

T<sub>i.o.</sub> → Temperatura a la que se inicia el proceso de oxidación.

T<sub>f.i.</sub> → Inicio de la etapa de enfriamiento.

Otro factor importante que debe tenerse en consideración es el incremento de masa producido en los análisis térmicos de la serie  $Sr_{1-x}La_xTiO_{3\pm\delta}$  pre-reducida en atmósfera seca. Éste se asocia a la oxidación del Ti<sup>3+</sup> presente. Que sólo se produzca en este sistema, supone que los óxidos estequiométricos son más sensibles que aquellos deficientes en A en atmósferas reductoras a altas temperaturas; nuevamente se ratifica la conclusión generada en el capítulo 4. Se debe señalar que, como ocurre en los estudios TGA de las muestras pre-reducidas, el incremento de masa es mayor con la presencia del lantánido salvo en la fase x=0,33. Esa desviación puede deberse a una oxidación simultánea del C y el cerámico. Hay que tener en cuenta que el  $Sr_{0,67}La_{0,33}TiO_{3\pm\delta}$  reducido es la fase estudiada más sensible a procesos de oxidación (se inician a los 350°C).

Habiéndose demostrado en los cerámicos  $Sr_{1-(3x/2)}La_xTiO_{3\pm\delta}$  (x=0,10; 0,20; 0,33 y 0,40) una reducción a 900°C en una atmósfera menos reductora (5% de H<sub>2</sub> en Ar), se puede afirmar que el tiempo de tratamiento aplicado con CH<sub>4</sub> (3h) no es suficiente para lograr tal efecto.



A continuación quedan recogidas en una tabla (*Tabla 6.5*) las temperaturas de inicio de oxidación de aquellos productos pertenecientes al sistema  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y pre-tratados en atmósfera seca; se comparan con los valores adquiridos de las mismas muestras pero tratadas en 5% de  $\text{H}_2$  en Ar.

**Tabla 6.5.** Temperatura de inicio de oxidación ajustada en los termogramas generados durante los análisis termogravimétricos realizados en  $\text{O}_2$  a las muestras pre-reducidas en  $\text{CH}_4$  durante 3h a  $900^\circ\text{C}$  de la serie  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Se comparan con aquellos obtenidos en los productos oxidados (también en  $\text{O}_2$ ) durante las medidas de TGA y pre-reducidos en 5% de  $\text{H}_2$  en Ar durante 24h a  $1200^\circ\text{C}$ .

FASE	$T_{i.o.} (^\circ\text{C})$ Pre-reducción en $\text{CH}_4$ seco	FASE	$T_{i.o.} (^\circ\text{C})$ Pre-reducción en 5% de $\text{H}_2$ en Ar
$\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$	—	$\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$	—
$\text{Sr}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	695	$\text{Sr}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	560
$\text{Sr}_{0,80}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	685	$\text{Sr}_{0,80}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	450
$\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	660	$\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	350

$T_{i.o.} \rightarrow$  Temperatura a la que se inicia el proceso de oxidación.

Como se puede observar, el inicio de oxidación sucede a una temperatura superior/muy superior (en el caso de  $x=0,33$ ) en aquellos titanatos tratados en  $\text{CH}_4$ ; tal resultado es lógico ya que, como muy bien queda reflejado en los termogramas (*Fig. 6.23*), el  $\text{O}_2$  oxida el C presente en la muestra y una vez finalizado el proceso, es cuando el gas se destina a la oxidación del cerámico correspondiente. En ese punto la temperatura supera la magnitud asignada al valor mínimo necesario para iniciarse la oxidación de las diferentes muestras.

La tendencia respecto al contenido en La es la misma que la mostrada en aquellas muestras pre-reducidas en 5% de  $\text{H}_2$  en Ar; el cambio de valencia  $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  se inicia a una temperatura superior a mayor contenido del lantánido. Aunque hay que destacar que en este caso los valores son muy próximos si se comparan con la reducción en  $\text{H}_2$  diluido.

Para llevar a cabo un estudio cuantitativo sería necesaria una espectrometría de masas al gas de salida: del ánodo (si el análisis es en un reactor a una celda completa) o de la celda electroquímica (durante las medidas de CIS a un disco simétrico).

En el caso de requerir un estudio más profundo sobre la actividad catalítica, la combinación de las técnicas TPR, TPD y TPO permiten revelar la posible formación de carbono y el tipo de C que se genera; un ejemplo son los análisis llevados a cabo por Marrero-Jerez a los cerámicos CGO/NiO y CGO/CuO <sup>[214]</sup>. Existen estudios que clasifican estos depósitos en tres tipos. Si el resultado es en función de la temperatura en la cual son formados estos restos, Bartholomew los cataloga como  $\alpha$ ,  $\beta$  o  $\gamma$  <sup>[215]</sup>; mientras que Finnerty se basa en la temperatura a la cual el C reacciona con el O<sub>2</sub> (en este caso se utilizan los términos I ( $\sim 870\text{K}$ ), II ( $900\text{-}1000\text{K}$ ) y III ( $\geq 1000\text{K}$ ) <sup>[55]</sup>).

Analizando los termogramas se puede añadir que las familias de titanatos de Sr dopadas con La investigadas fomentan los restos de tipo II en las condiciones experimentales programadas ( $900^\circ\text{C}$  durante 3h en CH<sub>4</sub>) mediante la reacción de craqueo (también definida como pirolisis del CH<sub>4</sub>).

### Caracterización por difracción de rayos X (XRD)

Basándose en los resultados obtenidos en el capítulo 4, ambas series cumplen las expectativas de estabilidad. En los difractogramas contenidos en las Figs. 6.29-6.30 correspondientes a las familias  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  respectivamente, no se detecta degradación de las muestras tras los procesos aplicados de reducción y posterior oxidación.

Se mantienen los once máximos de difracción característicos en estas composiciones a valores  $2\theta(^{\circ})$  comprendidos entre los  $10\text{-}90^{\circ}$ . Tras un ajuste de los datos efectuados a la serie estequiométrica, se puede afirmar que el sistema conserva su estructura cúbica P con grupo espacial Pm-3m.

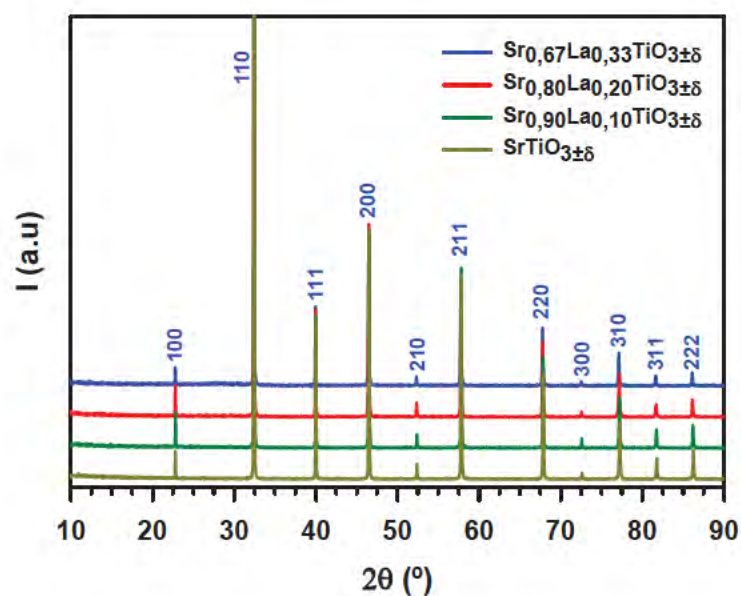


Fig. 6.29. Difractogramas adquiridos del muestrario oxidado correspondiente a la familia  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0; 0,10; 0,20$  y  $0,33$ ) previamente tratado en  $\text{CH}_4$  seco.

De igual manera y como es de esperar, todos los titanatos deficientes no se degradan tras ser tratados en  $\text{CH}_4$  y  $\text{O}_2$ , y mantienen esa estabilidad ante un posible ciclo rédox.

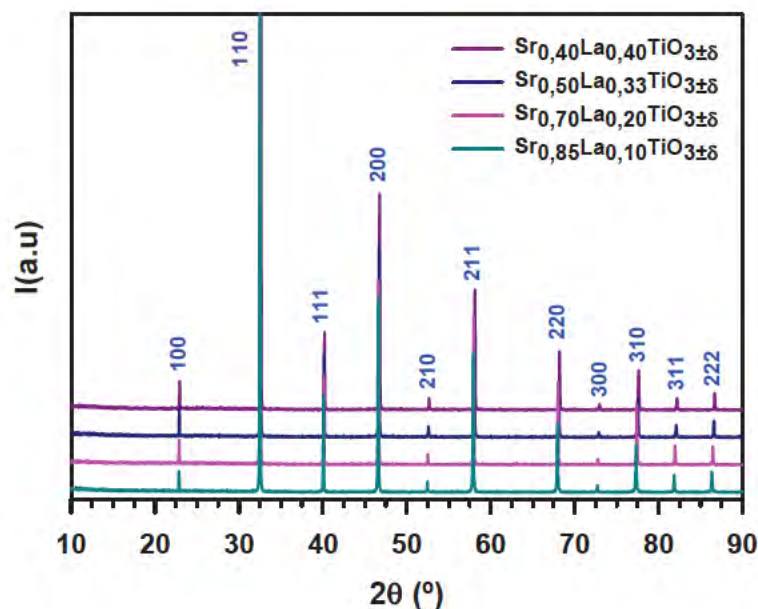
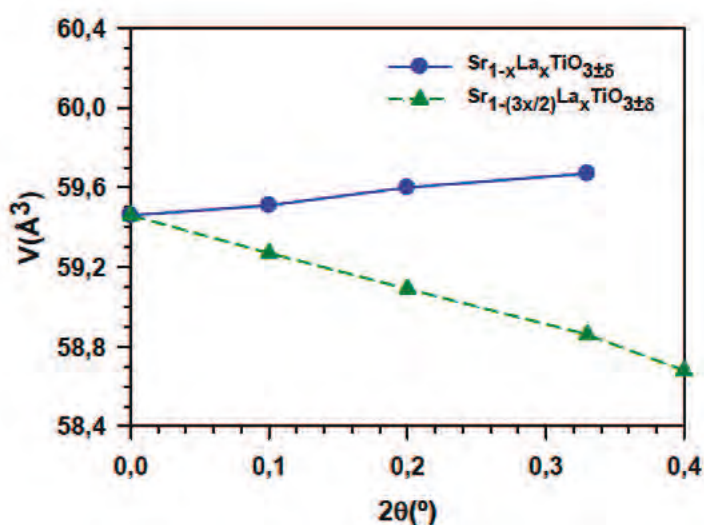


Fig. 6.30. Difractogramas adquiridos del muestrario oxidado correspondiente a la familia  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ ) previamente tratado en  $\text{CH}_4$  seco. Se mantiene la estabilidad en todos los titanatos deficientes tras la previa reducción en  $\text{CH}_4$  y posterior oxidación en  $\text{O}_2$ .



La evolución que experimenta el volumen de la celda unidad frente al contenido en La se puede consultar en la Fig. 6.31. Como puede apreciarse, se conserva la misma tendencia hasta ahora encontrada (un incremento a mayor porcentaje del lantánido en la serie estequiométrica, mientras que la evolución es contraria para  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$ ). En las Tablas 6.6-6.7 se indican los parámetros cristalográficos calculados tras el ajuste.



**Fig. 6.31.** Evolución del volumen de la celda unidad "V" en función del contenido en La de los productos obtenidos tras las termogravimetrías. (en azul)  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0; 0,10; 0,20$  y  $0,33$ ). (en verde)  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ ).

**Tabla 6.6.** Parámetros cristalográficos calculados con el programa "X'Pert HighScore Plus" de cada uno de los miembros de la familia de titanatos oxidada  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0; 0,10; 0,20$  y  $0,33$ ).

	$\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$	$\text{Sr}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	$\text{Sr}_{0,80}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	$\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$
$a=b=c$ (Å)	3,9030(2)	3,9042(4)	3,9062(3)	3,9077(3)
$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	90	90	90	90
$V$ (Å³)	59,46	59,51	59,60	59,67

**Tabla 6.7.** Parámetros cristalográficos calculados con el programa “X’Pert HighScore Plus” de cada uno de los miembros de la familia no-estequiométrica de titanatos oxidados  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0,10$ ;  $0,20$ ;  $0,33$  y  $0,40$ ).

	$\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	$\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	$\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	$\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$
$a=b=c$ (Å)	3,8988(4)	3,8950(3)	3,8899(3)	3,8860(4)
$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	90	90	90	90
$V$ (Å <sup>3</sup> )	59,27	59,09	58,86	58,68





# **CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES**



El presente capítulo expone las conclusiones extraídas a lo largo de esta tesis doctoral.

- Los estudios XRD revelan que los sistemas  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0$ ; 0,10; 0,20; 0,33 y 0,40) presentan celdas cúbicas, correspondientes a una estructura de tipo perovskita cúbica P con grupo espacial Pm-3m. La síntesis, mediante el tradicional método cerámico, de la serie estequiométrica en estado puro, posee un límite de solubilidad en  $x=0,33$ . Por el contrario, es posible la obtención de todas las fases deficientes en A.
- La variación producida en el volumen de la celda unidad en función del contenido en La, responde de diferente manera según la familia de compuestos que se estudie. Para la serie estequiométrica, más sustitución implica un aumento en el tamaño que se relaciona con una mayor repulsión entre cationes debido a la mayor valencia del lantánido; dicho efecto obliga a expandirse la red. Sin embargo, cuando se estudia la evolución del parámetro para la familia  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$ , el



incremento en la concentración de vacantes facilita la interacción entre cationes y aniones ocurriendo una compresión de la estructura cristalina. Se ha observado que, en las fases reducidas, la tendencia encontrada en el volumen de la celda unidad con la sustitución conserva el comportamiento seguido por los productos sintetizados en aire; en el sistema  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  de nuevo se observa un incremento del parámetro de red, mientras que en la serie deficiente en A se aprecia que decrece. De igual manera, estos resultados se explican por las interacciones entre iones y un creciente número de huecos respectivamente.

- Por el contrario, los estudios realizados mediante TEM reflejan que la estructura de los óxidos investigados es en realidad más compleja que el resultado aportado por XRD. En el caso de las fases con  $x=0,20$  y  $0,33$  pertenecientes al sistema estequiométrico  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$ , aparece una distorsión en algunos de los patrones SAED que, tras el análisis de las imágenes de HRTEM, se puede asociar a la presencia de defectos locales distribuidos al azar en la matriz cúbica; éstos a su vez se relacionan con la presencia de planos ricos en oxígeno. Sin embargo, en la familia  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  el incremento en el número de vacantes en A son las mayores responsables de las modificaciones sufridas en la estructura a escala nanométrica. Una mayor concentración de La y/o huecos causa una distorsión en la red cúbica que es acomodada por los granos en forma de textura de nanodominios.
- Una propiedad que caracteriza a todos los óxidos investigados es su elevada estabilidad química en condiciones oxidantes ( $1400-1600^\circ\text{C}$ , dependiendo del cerámico) y reductoras ( $1200^\circ\text{C}$  en todos los casos). Las pruebas de compatibilidad química en el composite SLT-YSZ, indican que esta estabilidad se mantiene en aire hasta los  $1300-1350^\circ\text{C}$  ( $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  respectivamente) y hasta los  $1000^\circ\text{C}$  en 5% de  $\text{H}_2$  en Ar (en ambas familias).

- Los resultados alcanzados en las termogravimetrías realizadas a las diversas muestras pre-reducidas a igual temperatura pero con diferente duración del tratamiento, señalan la lenta cinética rédox en estas composiciones. Es importante señalar que se produce una variación de masa más marcada en las especies con más cantidad del Ln, lo que a su vez se puede traducir como una mayor reducibilidad o capacidad para que en unas condiciones determinadas el  $Ti^{4+}$  se reduzca a  $Ti^{3+}$ . Al comparar los sistemas  $Sr_{1-x}La_xTiO_{3\pm\delta}$  y  $Sr_{1-(3x/2)}La_xTiO_{3\pm\delta}$ , se puede comprobar que el incremento de masa es mayor en aquellos cerámicos estequiométricos para un mismo valor de x. De estos datos también se deduce que la presencia de La hace al cerámico reducido más sensible a la oxidación (un 20% más en las especies estequiométricas). La temperatura necesaria para el proceso es menor en las fases más sustituidas; las magnitudes se encuentran entre los 560-350°C ( $x=0,10$  y  $0,33$  respectivamente) para los óxidos pertenecientes a la familia  $Sr_{1-x}La_xTiO_{3\pm\delta}$ , mientras que en el caso de la serie deficiente en A los datos se sitúan en el rango 590-380°C ( $x=0,10$  y  $0,40$  respectivamente).
- Mediante los experimentos TPR se confirma la lenta cinética de reducción de las fases SLT con amplios picos (en el caso de la serie deficiente en A y el  $SrTiO_{3\pm\delta}$ ), o la obtención de varias señales a lo largo del rango térmico de estudio, RT-1000°C (como ocurre en los óxidos sustituidos de la familia estequiométrica). La diferencia entre sistemas se relaciona con las diferentes interacciones en la red. El resultado obtenido para los cerámicos pertenecientes a la serie  $Sr_{1-x}La_xTiO_{3\pm\delta}$  confirma las conclusiones basadas en los análisis TEM, donde se sugiere la presencia de defectos locales de oxígeno (más fácilmente eliminables). Con estos resultados también se puede indicar que la familia  $Sr_{1-x}La_xTiO_{3\pm\delta}$  requieren condiciones térmicas más extremas para una importante reducción, temperaturas próximas a los 900°C; mientras que en el sistema deficiente en A es más progresivo con el incremento de la temperatura. Un menor consumo de  $H_2$  en los óxidos con mayor contenido del Ln, cuando la intensidad de la señal es prácticamente la misma en

los titanatos  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$ , implica una menor capacidad para reducirse; dicho resultado coincide con los datos aportados mediante TGA (que como se ha indicado en el punto anterior, la sustitución incrementa la reducibilidad del óxido). Por otro lado, señales más intensas en los cerámicos  $\text{Sr}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ ,  $\text{Sr}_{0,80}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  implican un mayor grado de reducción (que coincide nuevamente con las conclusiones generadas a partir de las termogravimetrías).

- Los óxidos SLT se clasifican como materiales semiconductores cuando se tratan a elevadas temperaturas en condiciones oxidantes. La resistencia total de los sistemas está limitada por el transporte llevado a cabo en las fronteras de grano. Se ha podido determinar la conductividad intrínseca únicamente en el óxido  $\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$ , cuyos valores están comprendidos entre los  $9,1 \cdot 10^{-9} \text{Scm}^{-1}$  ( $200^\circ\text{C}$ )  $\leq \sigma_{\text{bulk}} \leq 1,3 \cdot 10^{-6} \text{Scm}^{-1}$  ( $360^\circ\text{C}$ ). Las magnitudes obtenidas hacen que no sea posible la aplicación de estos cerámicos como componente de cátodo en dispositivos SOFCs; para este tipo de materiales se esperan unos valores superiores a  $100 \text{Scm}^{-1}$ .
- Por otra parte, en condiciones reductoras presentan conductividades de más de  $10 \text{Scm}^{-1}$ , que a pesar de no llegar al valor mínimo habitualmente encontrado en la bibliografía, esto es  $100 \text{Scm}^{-1}$  a la temperatura de trabajo, es lo suficientemente alto como para considerar su potencial uso. De los valores de conductividad medidos a  $900^\circ\text{C}$  en atmósferas fuertemente reductoras, se puede observar que éstos resultados coinciden con la tendencia esperada a partir del análisis por TGA (una mayor cantidad de portador de carga ( $\text{Ti}^{3+}$ ) en las fases reducidas implican una mayor conductividad eléctrica en dichos óxidos). Los datos experimentales marcan una notable diferencia entre familias, siendo mayor el transporte en las fases estequiométricas para un mismo valor de x. La naturaleza conductora que presentan estos materiales es eléctrica de tipo n en el rango de  $p\text{O}_2$  comprendido entre los valores  $10^{-21}$ - $10^{-2}$  atm aprox. Sin embargo, en condiciones fuertemente oxidantes ( $10^{-2}$ -1 atm aprox.) se aprecia un cierto carácter p (en ambos sistemas)



que se desplaza gradualmente con la sustitución a valores de presión parcial de oxígeno más elevados. Esta conducción p desaparece en fórmulas con valores de x comprendidos ente  $0,20 < x < 0,33$ .

- La respuesta electroquímica se mejora en ambas familias con el contenido en La; salvo para las especies con una concentración de vacantes en A superiores al 10-15%, (donde se sufre una disminución de las propiedades electroquímicas en condiciones fuertemente reductoras que se relacionan con la microestructura del cerámico).
- Coincidiendo con la conclusión generada a partir de los datos de  $\sigma$  en aire estático en función de la temperatura, las medidas en celdas simétricas SLT-YSZ/YSZ/SLT-YSZ permiten concluir que las fases SLT son muy poco activas en la reducción de  $O_2$ , lo que confirma su inapropiado uso como materiales de cátodo SOFC. Sin embargo, en condiciones reductoras, los valores de  $R_p$  alcanzados en los cerámicos sustituidos señalan su posible consideración como componente de ánodo; mejoran los datos aportados por el blanco en todo el rango térmico de estudio (800-900°C cada 25°C). A la temperatura de 900°C, la variación producida en una atmósfera de composición 5% de  $H_2$  en Ar es como mínimo de un 70% con el titanato  $Sr_{0,90}La_{0,10}TiO_{3\pm\delta}$  y como máximo de un 83% en el  $Sr_{0,40}La_{0,40}TiO_{3\pm\delta}$ ; en  $H_2$  del 60% en el  $Sr_{0,90}La_{0,10}TiO_{3\pm\delta}$ , y un 80% con el óxido  $Sr_{0,50}La_{0,33}TiO_{3\pm\delta}$ . Por otro lado, en  $CH_4$  la mayor caída se produce con el titanato  $Sr_{0,70}La_{0,20}TiO_{3\pm\delta}$  en un 84%, mientras que el peor valor se logra nuevamente con el óxido  $Sr_{0,90}La_{0,10}TiO_{3\pm\delta}$  (70%).
- Las conclusiones anteriores basadas en la caracterización eléctrica/electroquímica en condiciones reductoras permiten deducir que: considerando la naturaleza conductora en dichas atmósferas, la serie  $Sr_{1-x}La_xTiO_{3\pm\delta}$  se comportará mejor como material de ánodo en pilas SOFC. Sin embargo, desde el punto de vista catalítico (que al final es lo que realmente ha de tenerse en consideración) es la familia

deficiente en A,  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$ , la que presenta mejores resultados; con unas magnitudes  $R_p$  (a  $900^\circ\text{C}$ ) comprendidas entre los  $0,77\Omega\text{cm}^2 \leq R_p \leq 1,23\Omega\text{cm}^2$  ( $\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y  $\text{Sr}_{0,80}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  respectivamente) en 5% de  $\text{H}_2$  en Ar,  $0,45\Omega\text{cm}^2 \leq R_p \leq 0,69\Omega\text{cm}^2$  ( $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y  $\text{Sr}_{0,80}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  respectivamente) en  $\text{H}_2$  y  $1,09\Omega\text{cm}^2 \leq R_p \leq 1,80\Omega\text{cm}^2$  ( $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y  $\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  respectivamente) en  $\text{CH}_4$ .

- Las bajas potencias logradas en los *Fuel cell test* realizados a las celdas completas fabricadas con las fases  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y  $\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  se asocian con una deficiente porosidad (<20%), y por consiguiente, grandes pérdidas de polarización por reacción y por concentración. A pesar de la pobre microestructura, en los ensayos llevados a cabo a  $900^\circ\text{C}$  en  $\text{H}_2$  con el cerámico  $\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ , se obtienen valores próximos a  $120\text{mW}/\text{cm}^2$ . Si bien las fases estudiadas no mejoran las prestaciones del Ni-YSZ, su rendimiento no es tan lejano como los resultados preliminares sugieren; una estimación realizada a partir de los datos experimentales de impedancia y de potencial de circuito abierto (OCV) para una celda fabricada con un electrolito de  $10\mu\text{m}$  de espesor, señalan  $600\text{mW}/\text{cm}^2$  de potencia.
- El comportamiento de las fases estudiadas en  $\text{CH}_4$  sugiere que todas ellas fomentan la formación de depósitos de carbono cuando se tratan a elevadas temperaturas. La configuración de los restos de C depende de las condiciones térmicas de trabajo; en los discos medidos a  $950^\circ\text{C}$  se observan esferas homogéneas de tamaño nanométrico, mientras que cuando el sistema se encuentra a menor temperatura ( $900^\circ\text{C}$ ) el carbono se presenta como fibras o láminas delgadas sobre el composite y/o el colector de corriente (Au o Pt). Estudios de TGA a la muestra en forma de polvo tratada a  $900^\circ\text{C}$  en  $\text{CH}_4$ , demuestran que los cerámicos SLT participan en la catálisis en los procesos de craqueo del hidrocarburo, por lo que no se les puede considerar como soportes

inertes en el ánodo (tal y como plantean algunos estudios previos [104,108,125,127,154,208]). Con este método se discrimina el posible efecto del colector de corriente y/o el YSZ en la caracterización CIS.

- Finalmente, de los estudios en CH<sub>4</sub> también se extrae la importante conclusión sobre el efecto que tiene el metal empleado como “colector de corriente”. Es evidente que el Pt posee actividad catalítica que fomenta la oxidación del hidrocarburo, pero de los resultados logrados en este trabajo se confirma que el Au también presenta propiedades catalíticas y no es inerte como se sugiere habitualmente. De hecho, el Au parece fomentar el reformado con vapor de agua del CH<sub>4</sub> y/o la reacción de gasificación del C(s) con H<sub>2</sub>O(v), lo que previene la formación de depósitos de carbono en el ánodo. A pesar de este beneficioso aspecto, este resultado enmascara la verdadera respuesta electroquímica del material electrodo (SLT-YSZ) y genera mucha incertidumbre sobre muchos de los resultados reportados en la literatura que utilizan este elemento como colector de corriente (cuando en realidad actúa como catalizador). También permite abrir nuevas líneas de investigación basadas en su uso como componente de ánodo en cermets cuyos cerámicos catalicen el craqueo del hidrocarburo.





## REFERENCIAS





- 
- [1] [www.unfccc.int](http://www.unfccc.int)
- [2] [www.ec.europa.eu/europe2020/index\\_es.htm](http://www.ec.europa.eu/europe2020/index_es.htm)
- [3] [www.unesco.org/new/es/education/themes/leading-the-international-agenda/education-for-sustainable-development/climate-change-education/](http://www.unesco.org/new/es/education/themes/leading-the-international-agenda/education-for-sustainable-development/climate-change-education/)
- [4] [www.pnuma.org/](http://www.pnuma.org/)
- [5] A.B. *Stambouli*. Renewable and Sustainable Energy Reviews **15** (2011) p. 4507-4520
- [6] [www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/highlights.html](http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/highlights.html)
- [7] [www.eufores.org](http://www.eufores.org)
- [8] [www.cener.com/es/index.asp](http://www.cener.com/es/index.asp)
- [9] [www.fuelcells.org](http://www.fuelcells.org)
- [10] <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/>
- [11] S. *Dutta*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry **20** (2014) p. 1148-1165
- [12] M. *Balat*. International Journal of Hydrogen Energy **33** (2008) p. 4013-4029
- [13] J. *Brouwer*. Current Applied Physics **10** (2010) p. S9-S17
- [14] J.M. *Andújar*, F. *Segura*. Renewable and Sustainable Energy Reviews **13** (2009) p. 2309-2322
- [15] C.F. *Schönbein*. Philos. Mag. Ser. **3** (**14**) (1839) p. 43-45
- [16] W.R. *Grove*. Philos. Mag. Ser. **3** (**14**) (1839) p. 127-130
- [17] W.R. *Grove*. Philos. Mag. Ser. **3** (**21**) (1839) p. 417-420
- [18] "Fuel Cell Technology Handbook". G. *Hoogers*. Ed: CRC Press (2003) ISBN: 9780849308772
- [19] W. *Nernst*. Z. Elektrochem. **6** (1899) p. 41
- [20] E. *Baur* and H. *Preis*. Z Elektrochem. **39** (1937) p. 727
- [21] F. T. *Bacon*. Electrochim. Acta **14** (1969) p. 569
- [22] W.T. *Grubb*. US. Pat. 2,913,511 (1959)
- [23] W.T. *Grubb* and L. W. *Niedrach*. J. Electrochem. Soc. **107** (1960) p. 131
- [24] J. *Peña-Martínez*, D. *Pérez-Coll*, J.C. *Ruiz-Morales y otros*. An. Quim. **102** (**3**) (2006) p. 22-30
-

- [25] O. Z. Sharaf, M.F. Orhan. Renewable and Sustainable Energy Reviews **32** (2014) p. 810-853
- [26] S. Mekhilef, R. Saidur, A. Safari. Renewable and Sustainable Energy Reviews **16** (2012) p. 981-989
- [27] “Pilas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC)”. J.C. Ruiz-Molares, J. Canales-Vázquez, D. Marrero-López, otros. Ed: CCPC (2008) ISBN: 978-84-7926-567-0
- [28] M. Rahimnejad, A.A. Ghoreyshi, G. D. Najafpour, H. Younesi, M. Shakeri. International Journal of Hydrogen energy **37** (2012) p. 5992-6000
- [29] P. Sapkota, H. Kim. Journal of Industrial and Engineering Chemistry **15** (2009) p. 445–450
- [30] Z. Jia, B. Wang, S. Song, Y. Fan. Renewable and Sustainable Energy Reviews **31** (2014) p. 91-100
- [31] U.B. Demirci. Journal of Power Sources **172** (2) (2007) p. 676-687
- [32] J. Ma, Y. Sahai, R.G. Buchheit. Journal of Power Sources **202** (2012) p. 18–27
- [33] X. Yu, P.G. Pickup. Journal of Power Sources **182** (2008) p. 124–132
- [34] X Li, A. Faghri. Journal of Power Sources **226** (2013) p. 223-240
- [35] V. Neburchilov, J. Martin, H. Wang, J. Zhang. Journal of Power Sources **169** (2007) p. 221–238
- [36] M.Z.F. Kamarudin, S.K. Kamarudin, M.S. Masdar, W.R.W. Daud. International journal of hydrogen energy **38** (2013) p. 9438-9453
- [37] T.M. Browna, J. Brouwer, G.S. Samuelsena, F.H. Holcombb, J. Kingc., Journal of Power Sources **182** (2008) p. 240–253
- [38] A. Doddathimmaiaha, J. Andrews. International journal of hydrogen energy **34** (2009) p. 8157–8170
- [39] J. D. Maclay, J. Brouwer, G. S. Samuelsen. International Journal of Hydrogen Energy **31** (2006) p. 994 – 1009
- [40] M. Chen, S. Paulson, V. Thangadurai, V. Birss. Journal of Power Sources **236** (2013) p. 68-79

- 
- [41] J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, D. Marrero-López, D. Pérez-Coll, J. Peña-Martínez, P. Núñez. *Journal of Power Sources* **177** (2008) p. 154-160
- [42] P. Zhang, G. Guan, D.S. Khaerudini, otros. *Journal of Power Sources* **266** (2014) p. 241-249
- [43] "Fuel Cell Systems Explained. Second Edition". J. Larminie and A. Dicks. Ed: Wiley (2003) ISBN: 0-470-84857-X.
- [44] <http://www.engadget.com/2005/09/16/toshiba-develops-mp3-player-with-60-hour-fuel-cell-battery/>
- [45] [http://www.micasacontruedas.com/pilas\\_combustible\\_es/Pila\\_combustible\\_EFOY\\_Es](http://www.micasacontruedas.com/pilas_combustible_es/Pila_combustible_EFOY_Es)
- [46] [http://www.fuelcellmarkets.com/dantherm\\_power\\_fuel\\_cell\\_backup\\_power/products\\_and\\_services/3,1,11472,17,15071.html](http://www.fuelcellmarkets.com/dantherm_power_fuel_cell_backup_power/products_and_services/3,1,11472,17,15071.html)
- [47] <http://www.motorpasion.com/espaciotoyota/toyota-fvc-el-vehiculo-de-pila-de-combustible-ya-es-una-realidad>
- [48] <http://www.pilasde.com/blog/35-pilas-de-combustible-y-submarinos>
- [49] "Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)" *EG&G Technical Services, Inc.* U.S. Department of Energy. 2004
- [50] J.H. Kim, H. Schlegel, J.T.S. Irvine. *International Journal of Hydrogen Energy* **37** (2012) p. 14511 - 14517
- [51] J. Peña-Martínez, D. Pérez-Coll, J.C. Ruiz-Morales, otros. *An. Quim.* **102 (4)** (2006) p. 5-14
- [52] O. Yamamoto. *Electrochimica Acta* **45** (2000) p. 2423-2435
- [53] S. McIntosh and R.J. Gorte. *Chemical Reviews* **104** (2004) p. 4845-4865
- [54] H. He, J.M. Vohns, R.J. Gorte. *Journal of Power Sources* **144** (2005) p.135-140
- [55] C.M. Finnerty, N.J. Coe, R. H. Cunningham, R.M. Ormerod. *Catalysis Today* **46** (1998) p. 137-145
- [56] Xiao-Feng Ye, J. Zhou, S.R. Wang, F.R. Zeng, T. L. Wen, Z.L. Zhan. *International Journal of Hydrogen energy* **37** (2012) p.505-510
- [57] K. Kendall, C.M. Finnerty, G. Saunders, J.T. Chung. *Journal of Power Sources* **106** (2002) p. 323-327
-



- [58] V. Evely. *Applied Energy* **93** (2012) p. 107-115
- [59] J.C. Ruiz-Morales, D. Marrero-López, M. Gálvez-Sánchez, J. Canales-Vázquez, C. Savaniu and S.N. Sawin. *Energy & Environmental Science* **3** (2010) p. 1670-1681
- [60] N.Q. Minh. *Solid State Ionics* **174** (2004) p. 271-277
- [61] Tesis “Sistema de generación eléctrica con pila de combustible de óxido sólido alimentado con residuos forestales y su optimización mediante algoritmos basados en nubes de partículas”. Manuel Gómez González. UNED. 2008
- [62] Tesis “Síntesis, caracterización estructural y eléctrica de materiales tipo columbita y trirutilos  $\text{ANb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$  (A=Ni y Mn) y de algunos derivados sustituidos- Ti”. Mar López Blanco. UC3M. 2001
- [63] <http://www.alrc.doe.gov/newsroom/features/11-2011.html>
- [64] [http://www.fuelcell.no/fuel\\_cell\\_types\\_sofc\\_es.htm](http://www.fuelcell.no/fuel_cell_types_sofc_es.htm)
- [65] M. Yano, A. Tomita, M. Sano, T. Hibino. *Solid State Ionics* **177** (2007) p. 3351-3359
- [66] J. Molenda, K. Świerczek, W. Zajac. *Journal of Power Sources* **173** (2007) p. 657-670
- [67] R.J. Kee, H. Zhu, D.G. Goodwin. *Proceedings of the Combustion Institute* **30** (2005) p. 2379-2404
- [68] N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, K. Balani. *Progress in Materials Science* (2015) DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.001>
- [69] V. V. Kharton, F. M. B. Marques, A. Atkinson. *Solid State Ionics* **174** (2004) p. 135-149
- [70] J. Xiang, J.H. Ouyang, Z.G. Liu, G.C. Qi. *Electrochimica Acta* **153** (2015) p. 287-294
- [71] D. Marrero-López, L. dos Santos-Gómez, L. León-Reina, J. Canales-Vázquez, E.R. Losilla. *Journal of Power Sources* **245** (2014) p. 107-118
- [72] J. Xiang, Z.G. Liu, J.H. Ouyang, F.Y. Yan. *Journal of Power Sources* **251** (2014) p. 305-310
- [73] J. Xiang, Z.G. Liu, J.H. Ouyang, Y. Zhou, F.Y. Yan. *Ceramics International* **39** (2013) p. 4847-4851
- [74] D. Marrero-López, M.C. Martín-Sedeño, J. Peña-Martínez, J.C. Ruiz-Morales, P. Núñez, M.A.G. Aranda, J.R. Ramos-Barrado. *Journal of Power Sources* **159** (2010) p. 2496-2506

- 
- [75] E. Jothinathan, K. Vanmeensel, J. Vleugels, O. Van der Biest. Journal of the European Ceramic Society **30** (2010) p. 1699-1706
- [76] T.Kharlamova, S. Pavlova, V. Sadykov, T. Krieger, L. Batuev, V. Muzykantov, N. Uvarov, Chr. Argirusis. Solid State Ionics **180** (2009) p. 796-799
- [77] C. Sun, R. Hui and J. Roller. J. Solid State Electrochem **14** (2010) p. 1125-1144
- [78] A.J. Jacobson. Chem Mater **22** (2010) p. 660-674
- [79] A. Atkinson, S. Barnett, R.J. Gorte, J. T. S. Irvine, A.J. Mcevoy, M. Mogensen, S.C. Singhal and J. Vohs. Nature Materials **3** (2004) p. 17-27
- [80] S.Tao, J.T.S. Irvine. The Chemical Record **4** (2004) p. 83-94
- [81] J.W. Fergus. Solid State Ionics **177** (2006) p. 1529-1541
- [82] J.B. Goodenough, Y.H. Huang. Journal of Power Sources **173** (2007) p. 1-10
- [83] C. Sun, U. Stimming. Journal of Power Sources **171** (2007) p. 247-260
- [84] E. Achenbach, E. Riensche. Journal of Power Sources **52 (2)** (1994) p. 283-288.
- [85] A. Lanzini, P. Leone, C. Guerra, F. Smeacetto, N.P. Brandon, M. Santarelli. Chemical Engineering Journal **220** (2013) p. 254-263
- [86] B. Shri Prakash, S. Senthil Kumar, S.T. Aruna. Renewable and Sustainable Energy Reviews **36** (2014) p. 149-179
- [87] R.J. Gorte, and J.M. Vohs. Journal of Catalysis **216** (2003) p. 477-486
- [88] S. Park, J.M. Vohs & R.J. Gorte. Nature **404** (2000) p. 265-267
- [89] A. Fuerte, R. X. Valenzuela, M. J. Escudero, L. Daza. Journal of Power Sources **196** (2011) p. 4324-4331
- [90] A. Fuerte, R.X. Valenzuela, M.J. Escudero, L. Daza. International Journal of Hydrogen Energy **39** (2014) p. 4060-4066
- [91] H.Kan, H.Lee. Catalysis Communications **12** (2010) p. 36-39
- [92] R.P. Fiuza, M.A. Silva, J.S. Boaventura. International journal of hydrogen energy **35** (2010) p. 11216-11228
- [93] M.D. Gross, J. M. Vohs and R. J. Gorte. Journal of Materials Chemistry **17** (2007) p. 3071-3077
- [94] N.M. Sammes, R.J. Boersma, G.A. Tompsett. Solid State Ionics **135** (2000) p. 487-491

- [95] N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat. *Journal of Power Sources* **163** (2007) p. 943-951
- [96] M.L. Faro, A. Stassi, V. Antonucci, V. Modafferi, P. Frontera, P. Antonucci, A.S. Aricò. *International journal of hydrogen energy* **36** (2011) p. 9977-9986
- [97] D.J.L. Brett, A. Atkinson, D. Cumming, E. Ramírez-Cabrera, R. Rudkin, N.P. Brandon. *Chemical Engineering Science* **60** (2005) p. 5649-5662
- [98] S.D. Nobrega, M.V. Galesco, K. Girona, D.Z. de Florio, M.C. Steil, S. Georges, F.C. Fonseca. *Journal of Power Sources* **213** (2012) p. 156-159]
- [99] S. Diethelm, J. Van Herle. *Journal of Power Sources* **196** (2011) p. 7355-7362
- [100] Y. Matsuzaki y I. Yasuda. *Solid State Ionics* **132** (2000) p. 261-269
- [101] M. Gong, X. Liu, J. Trembly, C. Johnson. *Journal of Power Sources* **168** (2007) p. 289-298
- [102] M. Roushanafshar, J.L. Luo, A.L. Vincent, K.T. Chuang, A.R. Sanger. *International journal of hydrogen energy* **37** (2012) p. 7762-7770
- [103] J.H. Li, X.Z. Fu, J.L. Luo, K.T. Chuang, A.R. Sanger. *Journal of Power Sources* **213** (2012) p. 69-77
- [104] A.L. Vincent, J.L. Luo, K.T. Chuang, A.R. Sanger. *Applied Catalysis B: Environmental* **106** (2011) p. 114-122
- [105] H. Kurokawa, L. Yang, C.P. Jacobson, L.C. De Jonghe, S.J. Visco. *Journal of Power Sources* **164** (2007) p. 510-518
- [106] P.M. Woodward. *Acta Crystallographica* **B53** (1997) p. 32-43
- [107] P.M. Woodward. *Acta Crystallographica* **B53** (1997) p. 44-66
- [108] J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, C. Savaniu, D. Marrero-López, W. Zhou & J.T.S Irvine. *Nature* **439** (2006) p. 568-571
- [109] D.P. Fagg, V.V. Kharton, J.R. Frade, A.A.L. Ferreira. *Solid State Ionics* **156** (2003) p. 45-57
- [110] R. Mukundan, E.L. Brosha, F.H. Garzon. *Electrochemical and Solid-State Letter* **7** (2004) p. A5-A7
- [111] Q. Ma, B. Iwanschitz, E. Dashjav, S. Baumann, D. Sebold, I.A. Raj, A. Mai, F. Tietz. *Journal of Power Sources* **279** (2015) p. 678-685



- 
- [112] A. Torabi, T.H. Etsell. *Journal of Power Sources* **225** (2013) p. 51-59
- [113] Q. Ma, F. Tietz, A. Leonide, E. Ivers-Tiffée. *Journal of Power Sources* **196** (2011) p. 7308-7312
- [114] Q. Ma, F. Tietz, D. Sebold, D. Stöver. *Journal of Power Sources* **195** (2010) p. 1920-1925
- [115] H. Zhao, F. Gao, X. Li, C. Zhang, Y. Zhao. *Solid State Ionics* **180** (2009) p. 193-197
- [116] F. Gao, H. Zhao, X. Li, Y. Cheng, X. Zhou, F. Cui. *Journal of Power Sources* **185** (2008) p. 26-31
- [117] X. Huang, H. Zhao, W. Qiu, W. Wu, X. Li. *Energy Conversion and Management* **48** (2007) p. 1678-1682
- [118] X. Huang, H. Zhao, W. Shen, W. Qiu, W. Wu. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **67** (2006) p. 2609-2613
- [119] C. Pèrillat-Merceroz, G. Gauthier, P. Roussel, M. Huvé, P. Gèlin, and R.N. Vannier. *Chemistry of Materials* **23** (2011) p. 1539-1550
- [120] D.J. Cumming, J.A. Kilner and S. Skinner. *Journal of Materials Chemistry* **21** (2011) p. 5021-5026
- [121] J. Canales-Vázquez, J.C. Ruiz Morales, J. T. S. Irvine and W. Z. Zhou. *J. Electrochemical Society*. **152 (7)** (2005) p. A1458-A1465
- [122] V.A. Kolotygin, E.V. Tsipis, M.F. Lü, Y.V. Pivak, S.N. Yarmolenko, S.I. Bredikhin, V.V. Kharton. *Solid State Ionics* **251** (2013) p. 28-33
- [123] G. Gorte, G. Kim, M. Cassidy, J.M. Vohs, R.J. Gorte and T.S. Irvine. *Chemistry of Materials* **21 (6)** (2009) p. 1077-1084
- [124] Q.X. Fu, F. Tetz, and D. Stöver. *Journal of The Electrochemical Society* **153 (4)** (2006) p. D74-D83
- [125] A. Ovalle, J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, D. Marrero-López, J. T. S. Irvine. *Solid State Ionics* **177** (2006) p. 1997-2003
- [126] A.J. Dos Santos-García, J.C. Ruiz-Morales and J. Canales-Vázquez. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* **47 (5)** (2008) p. 267-272
-

- [127] J. Canales-Vázquez, J.C. Ruiz-Morales, D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, P. Núñez, P. Gómez-Romero. *Journal of Power Sources* **171** (2007) p. 552-557
- [128] C.Y. Park, A.J. Jacobson. *Solid State Ionics* **176** (2005) p. 2671-2676
- [129] C.Y. Park and A.J. Jacobson. *Journal of the Electrochemical Society* **152 (7)** (2005) p. J65-J73
- [130] D.P. Fagg, J. C. Waerenborgh, V.V. Kharton, J.R. Frade. *Solid State Ionics* **146** (2002) p. 87-93
- [131] D.P. Fagg, V.V. Kharton, A.V. Kovalevsky, A.P. Viskup, E.N. Naumovich, J.R. Frade. *Journal of The European Ceramic Society* **21** (2001) p. 1831-1835
- [132] J.C. Pérez-Flores, A. Gómez-Pérez, M. Yuste, J. Canales-Vázquez, E. Climent-Pascual, C. Ritter, M.T. Azcondo, U. Amador, F. García-Alvarado. *International Journal of Hydrogen Energy* **39** (2014) p. 5440-5450
- [133] R. Martínez-Coronado, A. Aguadero, D. Pérez-Coll, L. Troncoso, J.A. Alonso, M.T. Fernández-Díaz. *International Journal of Hydrogen Energy* **37 (23)** (2012) p. 18310-18318
- [134] A. Gómez-Pérez, M. Yuste, J.C. Pérez-Flores, C. Ritter, M.T. Azcondo, J. Canales-Vázquez, M. Gálvez-Sánchez, K. Boulahya, F. García-Alvarado, U. Amador. *Journal of Power Sources* **227** (2013) p. 309-317
- [135] G. Pudmich, B.A. Boukamp, M. Gonzalez-Cuenca, W. Jungen, W. Zipprich, F. Tietz. *Solid State Ionics* **135** (2000) p. 433-438
- [136] V. Vashook, J. Zosel, W. Preis, W. Sitte, U. Guth. *Solid State Ionics* **175** (2004) p. 441-444
- [137] J.C Pérez-Flores, C. Ritter, D. Pérez-Coll, G.C. Mather, J. Canales-Vázquez, M. Gálvez-Sánchez, F. García-Alvarado, U. Amador. *International Journal of Hydrogen Energy* **37 (8)** (2012) p. 7242-7251
- [138] D. Neagu and J.T.S. Irvine. *Chemistry of Materials* **23** (2011) p. 1607-1617
- [139] J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vazquez, C. Savaniu, D. Marrero-López, P. Núñez, W. Zhou and J.T.S. Irvine. *Journal Physical Chemistry Chemical Physics* **9** (2007) p. 1821-1830

- 
- [140] *M.J. Escudero, J.T.S. Irvine, L. Daza*. Journal of Power Sources **192** (2009) p. 43-50
- [141] "New Directions in Solid State Chemistry". *C.N.R. Rao and J. Gopalakrishnan*. Ed: Cambridge University Press (1997) ISBN: 0521495598
- [142] "Solid State Chemistry. An Introduction. Third Edition". *L. Smart and E. Moore*. Ed: CRC Press Taylor & Francis Group (2005) ISBN-10: 0748775161
- [143] "Foundations of Materials Science and Engineering". *William F. Smith and Jacad Hashemi*. Mc.Graw-Hill (2006) ISBN: 007-125690-3
- [144] *R.D. Shannon and C.T. Prewitt*. Acta Crystallographic. **B25** (1969) p. 925-946
- [145] "Basic Solid State Chemistry. Second Edition". A.R. West. Ed: John Wiley & Sons Ltd (2000) ISBN: 0471987557
- [146] "Transmission Electron Microscopy. A textbook for Materials Science" *D.B. Williams and C.B. Carter*. Ed: Springer (2009) ISBN: 978-0-387-76500-6
- [147] "Generation of Electron beam probe in Scanning Electron Microscopy". *S.J. Lim and C.H. Lee*. International Conference on Smart Manufacturing Application. April 9-11, 2008 in Kintex. Korea
- [148] "Transmission Electron Microscopy. Physics of Image Formation. Fifth Edition". *L. Reimer and H. Kohl*. Ed: Springer (2008) SBN: 978-0-387-34758-5
- [149] *Y. Zhang, B. Liu, B. Tu, Y. Dong, M. Cheng*. Solid State Ionics **176** (2005) p. 2193-2199
- [150] "High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications". *S.C. Singhal y K. Kendall*. Ed: Elsevier (2003) ISBN: 978-1-85617-387-2
- [151] *J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, and A.R. West*. Advanced Materials **2 (3)** (1990) p. 132-138
- [152] *J. Patakangas, Y. Ma, Y. Jing, P. Lund*. Journal of Power Sources **263** (2014) p. 315-331
- [153] "Fuel cell fundamentals". *R. O'Hayre, S.W. Cha, F.B. Prinz*. Ed: John Wiley & Sons (2005) ISBN: 0471741485
- [154] *J. Canales-Vázquez, J.C. Ruiz-Morales, B. Ballesteros, D. Marrero-López and J.T.S. Irvine*. Boletín de la Sociedad Española de cerámica y vidrio **46 (6)** (2007) p. 304-310
- [155] *E. Sunstrom, S.M. Kauzlarich and P. Klavins*. Chemical Materials **4** (1992) p. 346-353



- [156] S.A. Howard, J.K. Yau and H.U. Anderson. Journal of Applied Physics **65 (4)** (1989) p. 1492-1498
- [157] R. Moos, T. Bischoff, W. Menesklou, K. Härdtl. Journal of Materials Science **32** (1997) p. 4247-4252
- [158] C.J. Howard, G.R. Lumpkin, R.I. Smith and Z. Zhang. Journal of Solid State Chemistry **177** (2004) p. 2726-2732
- [159] P.D. Battle, J.E. Bennett, J. Sloan, R.J.D. Tilley and J.F. Vente. Journal of Solid State Chemistry **149** (2000) p. 360-369
- [160] D. Neagu and J.T.S. Irvine. Chemistry of Materials **22** (2010) p. 5042-5053
- [161] A. Vincent, J.L. Luo, K.T. Chuang, A.R. Sanger. Journal of Power Sources **195** (2010) p. 769-774
- [162] O.A. Marina, N.L. Canfield, J.W. Stevenson. Solid State Ionics **149** (2002) p. 21-28
- [163] X. Sun, S. Wang, Z. Wang, X. Ye, T. Wen, F. Huang. Journal of Power Sources **183** (2008) p. 114-117
- [164] S. Hashimoto, L. Kindermann, F.W. Poulsen, M. Mogensen. Journal of Alloys and Compounds **397** (2005) p. 245-249
- [165] T. Williams, H. Schmalte, A. Reller, F. Lightenberg, D. Widmer and G. Bednorz. Journal of solid state chemistry **93** (1991) p. 534-548
- [166] J. Canales-Vázquez, M.J. Smith, J.T.S. Irvine and W. Zhou. Advanced Functional Materials **15** (2005) p. 1000-1008
- [167] Tesis "Studies on oxygen excess perovskite-based titanates for SOFC fuel electrodes". Jesús Canales Vázquez. Universidad de St. Andrews (2003)
- [168] Y. Tsvetkova, V. Kohukharov. Materials and Design **30** (2009) p. 206-209
- [169] C. Périllat-Merceroz, P. Roussel, M. Huvé, E. Capoen, R.N. Vannier, G. Gauthier. Solid State Ionics **247-248** (2013) p. 76-85
- [170] N.G. Eror and U. Balachandran. Journal of Solid State Chemistry **40** (1981) p. 85-91
- [171] U. Balachandran and N.G. Eror. American Ceramic Society **C64** (1981) p. 75-76
- [172] P.R. Slater, D.P. Fagg and J.T.S. Irvine. Journal Materials Chemistry **7 (12)** (1997) p. 2495-2498

- 
- [173] S. Hashimoto, L. Kindermann, P. Larsen, F.W. Poulsen and M. Mogensen. *Journal of Electroceramics* **16** (2006) p. 103-107
- [174] D.N. Miller and J.T.S. Irvine. *Journal of Power Sources* **196** (2011) p. 7323-7327
- [175] C.D. Savaniu and J.T.S. Irvine. *Journal of Materials Chemistry* **19** (2009) p. 8119-8128
- [176] H.U. Anderson, M.M. Nasrallah, B.K. Flandermeyer and A.K. Agarwal. *Journal of Solid State Chemistry* **56** (1985) p. 325-334
- [177] M.E. Bowden, D.A. Jefferson, and I.W.M. Brown. *Journal of Solid State Chemistry* **117** (1995) p. 88-96
- [178] A.D. Aljaberi and J.T.S. Irvine. *Journal of Materials Chemistry A* **1** (2013) p. 5868-587
- [179] J. Canales-Vázquez, J.T.S. Irvine and W. Zhou. *Journal of Solid State Chemistry* **177** (2004) p. 2039-2043
- [180] B.S. Thomas, N.A. Marks, and P. Harrowell. *Physical Review B* **74** (2006) p. 214109
- [181] M.A. Alario-Franco, M.J.R. Henche, M. Vallet and J.M.G. Calbet; and J.C. Grenier, A. Wattiaux, and P. Hagemuller. *Journal of Solid State Chemistry* **46** (1983) p. 23-40
- [182] J. Sanz, A. Varez, J.A. Alonso, M.T. Fernandez. *Journal of Solid State Chemistry* **177** (4-5) 2004 p. 1157-1164
- [183] A.J. Dos Santos-García, Myriam H. Aguirre, E. Morán, R. Saez Puche, M.Á. Alario-Franco. *Journal of Solid State Chemistry* **179** (2006) p. 1296-1302
- [184] J. Canales-Vazquez, S.W. Tao, J.T.S. Irvine. *Solid State Ionics* **159** (2003) p. 159-165
- [185] A.A.L. Ferreira, J.C.C. Abrantes, J.R. Frade. *Journal of the European Ceramic Society* **30** (2010) p. 221-225
- [186] N.G. Eror and U. Balachandran. *Journal of Solid State Chemistry* **42** (1982) p. 227-241
- [187] U. Balachandran and N.G. Eror. *Journal of Solid State Chemistry* **39** (1981) p. 351-359
- [188] Claudia Alicia Cortés-Escobedo, Juan Muñoz-Saldaña, Ana María Bolarín-Miró, Félix Sánchez-de Jesús. *Journal of Power Sources* **180** (2008) p. 209-214
- [189] G. Bayer. *Journal of the less-common metals*. **24** (1971) p. 129-138

- [190] S. Lee, G. Kim, J.M. Vohs and R.J. Gorte. *Journal of The Electrochemical Society* **155** (11) (2008) p. B1179-B1183
- [191] K. Ahn, S. Jung, J.M. Vohs, R.J. Gorte. *Ceramics International* **33** (2007) p. 1065-1070
- [192] H.P. He, Y.Y. Huang, J.M. Vohs, R. J. Gorte. *Solid State Ionics* **175** (2004) p. 171-176
- [193] H.S. Kim, S.P. Yoon, J.W. Yun, S.A. Song, S.C. Jang, S.W. Nam, Y.G. Shul. *International Journal of Hydrogen Energy* **37** (2012) p. 16130-16139
- [194] X. Li, H. Zhao, W. Shen, F. Gao, X. Huang, Y. Li, Z. Zhu. *Journal of Power Sources* **166** (2007) p. 47-52
- [195] J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, J.T.S. Irvine and P.Núñez. *Journal of Materials Chemistry* **16** (2006) p. 504-542
- [196] B.A. Horri, C. Selomulya, H. Wang. *International Journal of Hydrogen Energy* **37** (2012) p. 19045-19054
- [197] B.A. Horri, C. Selomulya, H. Wang. *International Journal of Hydrogen Energy* **37** (2012) p. 15311-15319
- [198] T. Reynier, C.L. Martin, D. Bouvard, C.P. Carry, R. Laucournet. *Journal of The European Ceramic Society* **35** (9) 2015 p. 2523-2530
- [199] D. Marrero-López, J.C. Ruiz-Morales, J. Peña-Martínez, J. Canales, P.Núñez. *Journal of Solid State Chemistry* **181** (2008) p. 685-692
- [200] Ayhan Sarikaya, Fatih Dogan. *Ceramics International* **39** (2013) p. 403-413
- [201] A. Sanson, P. Pinasco. E. Roncari. *Journal of The European Ceramic Society* **28** (2008) p. 1221-1226
- [202] M.D. Gross, J. M. Vohs and R.J. Gorte. *Electrochemical and Solid-State Letters* **10** (4) (2007) p. B65-B69
- [203] B.K. Park, Jong.W. Lee, S.B. Lee, Tak.H. Lim, S.J. Park, Rak.H. Song, Won.B. Im, D.R. Shin. *International Journal of Hydrogen Energy* **37** (2012) p. 4319-4327
- [204] W. Li, M. Gong, X. Liu. *Journal of Power Sources* **241** (2013) p. 494-501
- [205] M. Mogensen, S. Skaarup. *Solid State Ionics* **86-88** (1996) p. 1151-1160
- [206] J. Mermelstein, M. Millan, N.P. Brandon. *Chemical Engineering Science* **64** (2009) p. 492-500



- 
- [207] Y. Lin, Z. Zhan, J. Liu, S.A. Barnett. *Solid State Ionics* **176** (2005) p. 1827-1835
- [208] M.R. Pillai, I. Kim, D.M. Bierschenk, S.A. Barnett. *Journal of Power Sources* **185** (2008) p. 1086-1093
- [209] D.K. Niakolas, M. Athanasiou, V. Dracopoulos, I. Tsiaoussis, S. Bebelis, S. G. Neophytides. *Applied Catalysis A: General* **456** (2013) p. 223-232
- [210] D.K. Niakolas, J.P. Ouweltjes, G. Rietveld, V. Dracopoulos, S. G. Neophytides. *International Journal of Hydrogen Energy* **35** (2010) p. 7898-7904
- [211] I. Gavrielatos, V. Drakopoulos, S.G. Neophytides. *Journal of Catalysis* **259** (2008) p. 75-84
- [212] Tesis "Processing and characterisation of materials for solid oxide fuel cells". Belén Ballesteros Pérez. Universidad Autónoma de Barcelona (2006)
- [213] S.H. Cui, J.H. Li, A. Jayakumar, J.L. Luo, Karl T. Chuang. Josephine M. Hill, Li-Jie Qiao. *Journal of Power Sources* **250** (2014) p. 134-142
- [214] J. Marrero-Jerez, A. Murugan, I.S. Metcalfe, P. Núñez. *Ceramics International* **40** (2014) p. 15175-15182
- [215] C.H. Bartholomew. *Catalysis Reviews Science and Engineering* **24** (1982) p. 67-112
- [216] Chonghe Li, Kitty Chi Kwan Soh, Ping Wu. *Journal of Alloys and Compounds* **372** (2004) p. 40-48
- [217] <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Tema2.Materiales.CERAMICOS.Estructura.CRISTALINA.2008.ppt.pdf>
- [218] A. Rachel, S.G. Ebbinghaus, M. Güngerich, P.J. Klar, J. Hanss, A. Weidenkaff, A. Reller. *Thermochimica Acta* **438** (2005) p. 134-143
- [219] F. Lichtenberg, A. Herrnberger, K. Wiedenmann, J. Mannhart. *Progress in Solid State Chemistry* **29** (2001) p. 1-70



## **LISTADO DE FIGURAS**





## CAPÍTULO 1

**Fig. 1.1.** Esquema del aprovechamiento de recursos renovables con pilas de combustible.

**Fig. 1.2.** Dispositivo fabricado por Ludwig Mond y Carl Langer <sup>[18]</sup>.

**Fig. 1.3.** Dispositivo electroquímico fabricado por C.R.A. Wright y C. Thompson <sup>[18]</sup>.

**Fig. 1.4.** Modelo general de una pila de combustible.

**Fig. 1.5.** Esquema gráfico de las diferentes distribuciones de las pilas de combustible.

**Fig. 1.6.** “GenSys 5C” (valores de potencia  $5\text{kW}_e$ - $9\text{kW}_{th}$ ). Instalación en la Pontificia Universidad Católica de Río de Janeiro, Brasil.

**Fig. 1.7.** Esquema gráfico del funcionamiento de las pilas de combustible más destacables hasta el momento.

**Fig. 1.8.** Aplicaciones, potencias generadas y principales ventajas de las pilas de combustibles más destacables en la actualidad <sup>[43]</sup>.

**Fig. 1.9.** Prototipo de MP3 Toshiba <sup>[44]</sup>.

**Fig. 1.10.** Pila de combustible EFOY (se comercializan) <sup>[45]</sup>.

**Fig. 1.11.** Micro CHP Dantherm (fase pre-comercial) <sup>[46]</sup>.

**Fig. 1.12.** Toyota FVC <sup>[47]</sup>.

**Fig. 1.13.** Submarino alemán U 212 <sup>[48]</sup>.

**Fig. 1.14.** Representación del voltaje de una pila de combustible frente a la densidad de corriente. Posibles causas de las pérdidas de potencial en la celda <sup>[49]</sup>.

**Fig. 1.15.** Densidades de potencia y voltajes medidos a diferentes temperaturas a la muestra de composición  $\text{La}_{0,40}\text{Sr}_{0,60}\text{Ti}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{O}_{3\pm\delta}$  <sup>[50]</sup>.

**Fig. 1.16.** Esquema de la TPB (**en rosa**) en un dispositivo SOFC. (a) El único material como componente de ánodo es el óxido cerámico conductor electrónico puro (**en azul**). (b) Constituyen el ánodo una mezcla de óxidos: en azul el conductor electrónico puro y en gris el material electrolito (conductor iónico puro) <sup>[59]</sup>.

**Fig. 1.17.** Esquema de la TPB (**en rojo**) en el cátodo de un dispositivo SOFC. (Izquierda) Con electrodos compuestos por conductores electrónicos puros. (Derecha) Conductor mixto.

**Fig. 1.18.** Tipos de configuraciones en función del soporte <sup>[60]</sup>.

**Fig. 1.19.** Monocelda tubular SOFC.

**Fig. 1.20.** Acoplamiento de varias celdas tubulares <sup>[61]</sup>.

**Fig. 1.21.** Configuración segmentada. a) Sección longitudinal. b) Sección transversal <sup>[62]</sup>.

**Fig. 1.22.** Disposición planar rectangular <sup>[63]</sup>.

**Fig. 1.23.** Disposición planar en formato circular <sup>[64]</sup>.

**Fig. 1.24.** Sección transversal de la configuración monolítica.

**Fig. 1.25.** Configuración monolítica de flujo paralelo (izquierda) y de flujo cruzado (derecha) <sup>[62]</sup>.

**Fig. 1.26.** Pila SOFC de cámara única. Imagen sacada de la referencia <sup>[27]</sup> y modificada.

**Fig. 1.27.** Pila SOFC de dos cámaras <sup>[27]</sup>.

**Fig. 1.28.** Esquema de los tres posibles tipos de disposición en cámara única <sup>[65]</sup>.

### **CAPÍTULO 3**

**Fig. 3.1.** Esquema de las diferentes etapas y los equipos empleados durante el proceso de síntesis, por el tradicional método cerámico, de las familias de titanatos

$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  para  $x=0; 0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ .

**Fig. 3.2.** Programas térmicos seleccionados para la elaboración de las celdas medidas.

**Fig. 3.3.** Fotografía de las muestras previo tratamiento térmico en  $\text{CH}_4$ . (a) Fragmentos de disco YSZ con composite y colector de Au. (b) Polvo de muestras. (c) Fragmentos de disco YSZ con composite y colector de Pt. (d) Fragmentos de disco YSZ con composite.

**Fig. 3.4.** Esquema básico de un difractómetro de rayos X de polvo. 1: fuente de radiación. 2 y 2': rendijas Soller. 3 y 3': rendijas de divergencia y dispersión. 4: width mask. 5: portamuestras. 6: receiving slit. 7: monocromador. 8: detector.

**Fig. 3.5.** Esquema generación de rayos X.

**Fig. 3.6.** Esquema de algunas de las posibles transiciones de los rayos X.

**Fig. 3.7.** Esquema del fenómeno de difracción para explicar la Ley de Bragg.

**Fig. 3.8.** Posibles efectos provocados por la interacción electrón-materia.



- Fig. 3.9. Esquema gráfico de un microscopio electrónico de barrido.
- Fig. 3.10. Configuración de las lentes y aperturas del microscopio electrónico de barrido.
- Fig. 3.11. Esquema del proceso de formación de electrones secundarios y retrodispersados.
- Fig. 3.12. Esquema del volumen de interacción de los fenómenos que intervienen en el SEM.
- Fig. 3.13. Esquema de las diferentes partes de un TEM. (a) Modo transmisión. (b) Modo SAED <sup>[148]</sup>.
- Fig. 3.14. Esquema gráfico de una termobalanza STA (TGA+DSC).
- Fig. 3.15. Esquema de la dependencia de la conductividad total y las diferentes contribuciones, para un conductor mixto, de acuerdo con la Ec. (3.7).
- Fig. 3.16. Esquema de la posición de los contactos, en el disco de muestra, necesarios para llevar a cabo estudios de conductividad en función de  $pO_2$ .
- Fig. 3.17. (Derecha) Fotografía de un reactor de  $pO_2$ . (Izquierda) Esquema de las diferentes partes de una celda <sup>[27]</sup>.
- Fig. 3.18. Esquema del equipo experimental requerido para la medición TPR <sup>[149]</sup>. 1- Válvula de tres vías. 2- Controlador de gases. 3- Válvula de seis vías. 4- Reactor de cuarzo tipo-U. 5- Horno de alta temperatura. 6- Termopar. 7- Detector de conductividad térmico, TCD (catarómetro). 8- ordenador. 9- controlador de temperatura. 10- Salida de gas.
- Fig. 3.19. Esquema de las componentes real ( $Z'$ ) e imaginaria ( $Z''$ ) de la impedancia. Diagrama de Nyquist.
- Fig. 3.20. Parte superior del reactor electroquímico para medidas de celda completa.

## CAPÍTULO 4

- Fig. 4.1. Difractogramas de rayos X pertenecientes a la serie  $Sr_{1-x}La_xTiO_{3\pm\delta}$  ( $x=0; 0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ ) sintetizada por el método cerámico. Como se puede observar claramente, el óxido  $Sr_{0,60}La_{0,40}TiO_{3\pm\delta}$  contiene impurezas marcadas con ▲.

**Fig. 4.2.** Difractogramas de rayos X pertenecientes a la familia  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ ) sintetizada por el método cerámico. Al contrario que sucede con la familia estequiométrica, en este caso todas las fases se obtienen puras a pesar del creciente número de vacantes en A.

**Fig. 4.3.** Evolución del volumen de la celda unidad (V) en función del contenido en La ( $x\text{La}$ ) de las series estudiadas. En línea continua de color azul la familia  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0; 0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ ). La línea discontinua en verde corresponde a la serie  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0; 0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ ).

**Fig. 4.4.** Difractogramas de los titanatos pertenecientes al sistema  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0; 0,10; 0,20$  y  $0,33$ ) reducidos en 5% de  $\text{H}_2$  en Ar a  $900^\circ\text{C}$  durante 24h. Se mantiene la pureza de las muestras.

**Fig. 4.5.** Difractogramas de los titanatos pertenecientes a la serie  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ ) reducidos en 5% de  $\text{H}_2$  en Ar a  $900^\circ\text{C}$  durante 24h. Igual que ocurre con las fases reducidas de la serie estequiométrica, la familia deficiente en A mantiene la pureza en las condiciones indicadas de reducción.

**Fig. 4.6.** Difractogramas de los titanatos pertenecientes al sistema  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0; 0,10; 0,20$  y  $0,33$ ) reducidos en 5% de  $\text{H}_2$  en Ar a  $900^\circ\text{C}$  durante 48h. La composición de los óxidos no se ve afectada por la prolongación del tratamiento.

**Fig. 4.7.** Difractogramas de los titanatos pertenecientes al sistema  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ ) reducidos en 5% de  $\text{H}_2$  en Ar a  $900^\circ\text{C}$  durante 48h. La ausencia de nuevos máximos indica que estas fases permanecen puras ante tratamientos reductores más prolongados.

**Fig. 4.8.** Difractogramas de los titanatos pertenecientes al sistema  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0; 0,10; 0,20$  y  $0,33$ ) reducidos en 5% de  $\text{H}_2$  en Ar a  $1200^\circ\text{C}$  durante 24h. La familia de titanatos sigue permaneciendo estable a pesar de ser tratada en atmósfera reductora a elevadas temperaturas.

**Fig. 4.9.** Difractogramas de los titanatos pertenecientes al sistema  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ ) reducidos en 5% de  $\text{H}_2$  en Ar a  $1200^\circ\text{C}$  durante 24h. Este resultado corrobora una elevada estabilidad en condiciones reductoras a

altas temperaturas. En rojo se señala la presencia de un pequeño máximo que como se explicará más adelante indica un posible cambio estructural.

**Fig. 4.10.** Variación del volumen de celda unidad ( $V$ ) en función del contenido en La ( $x$ La) de los cerámicos reducidos (900 y 1200°C durante 24h y 900°C con isoterma de 48h) y pertenecientes a las familias de titanatos  $Sr_{1-x}La_xTiO_{3\pm\delta}$  ( $x=0$ ; 0,10; 0,20 y 0,33) y  $Sr_{1-(3x/2)}La_xTiO_{3\pm\delta}$  ( $x=0,10$ ; 0,20; 0,33 y 0,40).

**Fig. 4.11.** Difractogramas de los titanatos pertenecientes al sistema  $Sr_{1-x}La_xTiO_{3\pm\delta}$  ( $x=0$ ; 0,10; 0,20 y 0,33) oxidados a 900°C durante 6h en  $O_2$ . Fases pre-reducidas a 900°C (24h). No existen evidencias sobre degradación en los materiales.

**Fig. 4.12.** Difractogramas de los titanatos pertenecientes al sistema  $Sr_{1-(3x/2)}La_xTiO_{3\pm\delta}$  ( $x=0,10$ ; 0,20; 0,33 y 0,40) oxidados a 900°C durante 6h en  $O_2$ . Fases pre-reducidas a 900°C (24h). Este resultado indica gran estabilidad de los óxidos pertenecientes a la familia no estequiométrica.

**Fig. 4.13.** Difractogramas de los titanatos pertenecientes al sistema  $Sr_{1-x}La_xTiO_{3\pm\delta}$  ( $x=0$ ; 0,10; 0,20 y 0,33) oxidados a 900°C durante 6h en  $O_2$ . Fases pre-reducidas a 900°C (48h).

**Fig. 4.14.** Difractogramas de los titanatos pertenecientes al sistema  $Sr_{1-(3x/2)}La_xTiO_{3\pm\delta}$  ( $x=0,10$ ; 0,20; 0,33 y 0,40) oxidados a 900°C durante 6h en  $O_2$ . Fases pre-reducidas a 900°C (48h).

**Fig. 4.15.** Difractogramas de los titanatos pertenecientes al sistema  $Sr_{1-x}La_xTiO_{3\pm\delta}$  ( $x=0$ ; 0,10; 0,20 y 0,33) oxidados a 900°C durante 6h en  $O_2$ . Fases pre-reducidas a 1200°C (24h). Se puede apreciar la pérdida de intensidad y ensanchamientos de los máximos correspondientes a los óxidos  $Sr_{0,80}La_{0,20}TiO_{3\pm\delta}$  y  $Sr_{0,67}La_{0,33}TiO_{3\pm\delta}$ .

**Fig. 4.16.** Difractogramas de los titanatos pertenecientes al sistema  $Sr_{1-(3x/2)}La_xTiO_{3\pm\delta}$  ( $x=0,10$ ; 0,20; 0,33 y 0,40) oxidados a 900°C durante 6h en  $O_2$ . Fases pre-reducidas a 1200°C (24h). Igual que ocurre con la serie estequiométrica, estos cerámicos se mantienen estables, aunque una disminución en la intensidad de los máximos y un ligero ensanchamiento de las señales (no tan pronunciado como en



la anterior familia) parecen indicar, de igual manera, que no se ha llevado a cabo la oxidación de todo el Ti presente.

**Fig. 4.17.** Variación del volumen de celda unidad en función del contenido en La de los cerámicos oxidados a 900°C en O<sub>2</sub> durante 6h. En términos generales se puede indicar que se mantiene la misma tendencia que las muestras sintetizadas y aquellas tratadas en condiciones reductoras.

**Fig. 4.18.** Termograma obtenido tras la oxidación, llevada a cabo en O<sub>2</sub> puro a 900°C durante 6h, de los cerámicos pre-reducidos en 5% de H<sub>2</sub> en Ar a 900°C durante 24h. (Abajo izquierda) Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub> (x=0; 0,10; 0,20 y 0,33). (Abajo derecha) Sr<sub>1-(3x/2)</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub> (x=0,10; 0,20; 0,33 y 0,40).

**Fig. 4.19.** Termograma obtenido tras la oxidación, llevada a cabo en O<sub>2</sub> puro a 900°C durante 6h, de los cerámicos pre-reducidos en 5% de H<sub>2</sub> en Ar a 900°C durante 48h. (Abajo izquierda) Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub> (x=0; 0,10; 0,20 y 0,33). (Abajo derecha) Sr<sub>1-(3x/2)</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub> (x=0,10; 0,20; 0,33 y 0,40).

**Fig. 4.20.** Termograma obtenido tras la oxidación, llevada a cabo en O<sub>2</sub> puro a 900°C durante 6h, de los cerámicos pre-reducidos en 5% de H<sub>2</sub> en Ar a 1200°C durante 24h. (Abajo izquierda) Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub> (x=0; 0,10; 0,20 y 0,33). (Abajo derecha) Sr<sub>1-(3x/2)</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub> (x=0,10; 0,20; 0,33 y 0,40).

**Fig. 4.21.** Δδ frente al contenido de La. Con líneas continuas y en azul marino los titanatos de composición estequiométrica (Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub>). En discontinua y en azul claro los miembros del sistema deficiente en A (Sr<sub>1-(3x/2)</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub>).

**Fig. 4.22.** Proporción Ti<sup>3+</sup>/Ti<sup>4+</sup> calculados frente al contenido de La. Con líneas continuas y en verde oscuro los titanatos de composición estequiométrica (Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub>). En líneas punteadas y de color verde claro los miembros del sistema deficiente en A (Sr<sub>1-(3x/2)</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub>).

**Fig. 4.23.** Temperatura de inicio (°C) del proceso de oxidación en función del contenido en La. (Azul marino) Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. (Azul claro) Sr<sub>1-(3x/2)</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub>.

**Fig. 4.24.** Espectros EDS de las fases correspondientes a la serie Sr<sub>1-(3x/2)</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub> para x=0,10; 0,20; 0,33 y 0,40.

**Fig. 4.25.** Patrón SAED correspondiente al eje de zona  $[1\bar{1}0]$  en el  $\text{SrTiO}_3$ .

**Fig. 4.26.** Imagen HRTEM mostrando la proyección del eje de zona  $[1\bar{1}0]$  en el  $\text{SrTiO}_3$ . (Arriba derecha) Transformada de Fourier calculada a partir de la zona de la imagen marcada con un cuadrado rojo; se pueden apreciar posiciones atómicas bien definidas y ordenadas.

**Fig. 4.27.** Patrones SAED correspondientes a los ejes de zona: (a)  $[\bar{1}11]$ , (b)  $[00\bar{1}]$  y (c)  $[1\bar{1}0]$  para la composición  $\text{Sr}_{0,80}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Se pueden apreciar débiles reflexiones (señaladas con flechas verdes) que doblan la dirección (111) en el eje de zona  $[1\bar{1}0]$ , indicando que la celda unidad posee un tamaño con  $a=2a_p$  en esa dirección.

**Fig. 4.28.** Imagen HRTEM mostrando la proyección del eje de zona  $[\bar{1}11]$  para la composición  $\text{Sr}_{0,80}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . En círculos amarillos están contenidos pequeños defectos locales.

**Fig. 4.29.** Imagen HRTEM mostrando la proyección del eje de zona  $[00\bar{1}]$  para la composición  $\text{Sr}_{0,80}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . En círculos amarillos están contenidos pequeños defectos locales.

**Fig. 4.30.** Imagen HRTEM mostrando la proyección del eje de zona  $[1\bar{1}0]$  para el óxido  $\text{Sr}_{0,80}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .

**Fig. 4.31.** Patrones SAED correspondientes al eje de zona  $[01\bar{1}]$  para la composición  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Se pueden distinguir claramente débiles reflexiones (indicadas con flechas verdes) que doblan la dirección (111).

**Fig. 4.32.** Patrones SAED correspondientes a los ejes de zona: (a)  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ , (b)  $[001]$  para la composición  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . No se detectan doblamientos de los ejes.

**Fig. 4.33.** Imagen HRTEM mostrando la proyección del eje de zona  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  para la composición  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Se pueden detectar con mayor facilidad la presencia de defectos en el cristal. El área en el que se agrupan es señalizada con flechas amarillas, mientras que son esferas sin relleno las que apuntan estas imperfecciones.

**Fig. 4.34.** Imagen HRTEM mostrando la proyección del eje de zona [001] para la composición  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .

**Fig. 4.35.** Imagen HRTEM mostrando la proyección del eje de zona  $[01\bar{1}]$  para la composición  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .

**Fig. 4.36.** Patrones SAED correspondientes a los ejes de zona: (a)  $[\bar{1}\bar{1}0]$ , (b)  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  para la composición  $\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .

**Fig. 4.37.** Patrones SAED correspondientes a los ejes de zona: (a)  $[1\bar{2}0]$ , (b) [001] para la composición  $\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .

**Fig. 4.38.** Imagen HRTEM mostrando la proyección del eje de zona  $[\bar{1}\bar{1}0]$  para la composición  $\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Se indican algunas vacantes locales con flechas amarillas. Los círculos de idéntico color también marcan huecos en la red. Estas deficiencias destacan por ser puntos negros inmersos en la red de puntos grises (átomos).

**Fig. 4.39.** Imagen HRTEM mostrando la proyección del eje de zona  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  para la composición  $\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Se indican algunas vacantes locales con flechas amarillas.

**Fig. 4.40.** Imagen HRTEM mostrando la proyección del eje de zona [001] para la composición  $\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Los círculos amarillos recogen imperfecciones en la red.

**Fig. 4.41.** Patrones SAED correspondiente a los ejes de zona: (a)  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ , (b) [001] y (c)  $[0\bar{1}\bar{1}]$  para la composición  $\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . En la imagen b se puede apreciar ligeramente el fenómeno de *scattering difuso* indicado con flechas naranjas que advierten de un cierto desorden en esas direcciones cristalográficas.

**Fig. 4.42.** Imagen HRTEM mostrando la proyección del eje de zona [001] para la composición  $\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Se indican algunos defectos locales con flechas amarillas. En verde se marcan las distancias interatómicas anómalas en la red.

**Fig. 4.43.** Imagen HRTEM mostrando la proyección del eje de zona  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  para la composición  $\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Se indican alguna “paredes de dominios” con flechas amarillas.



- Fig. 4.44.** Imagen HRTEM mostrando la proyección del eje de zona  $[0\bar{1}1]$  para la composición  $\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Se indican alguna “paredes de dominios” con flechas amarillas.
- Fig. 4.45.** Patrón SAED correspondiente al eje de zona  $[0\bar{1}0]$  para la composición  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Se pueden apreciar débiles reflexiones (indicadas con flechas amarillas) que doblan ambas direcciones: (001) y (100).
- Fig. 4.46.** Patrones SAED correspondientes a los ejes de zona: (a)  $[\bar{1}\bar{1}0]$  y (b)  $[\bar{1}\bar{2}0]$  para la composición  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Se pueden apreciar débiles reflexiones (indicadas con flechas amarillas) que doblan las direcciones: a) (111). También se produce un desdoblamiento en la diagonal, en el eje (210) (se indica con flechas verdes); y b) (210) y (001).
- Fig. 4.47.** Patrones SAED correspondientes a los ejes de zona: (a)  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  y (b)  $[0\bar{1}\bar{1}]$  para la composición  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . En este caso no existe evidencia de desdoblamientos.
- Fig. 4.48.** Imagen HRTEM mostrando la proyección del eje de zona  $[0\bar{1}\bar{1}]$  para la composición  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Se indican algunas paredes de dominios con flechas amarillas.
- Fig. 4.49.** Imagen HRTEM mostrando la proyección del eje de zona  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  para la composición  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . (Arriba-derecha) se indican con líneas amarillas la secuencia de átomos con distancias propias de la dirección de proyección; siendo las verdes valores mayores al esperado. (Abajo-derecha) se puede observar que grandes defectos puntuales provocan la pérdida de linealidad (línea verde discontinua); los átomos numerados se desplazan ligeramente respecto de la posición que tendrían en una red cúbica perfecta.
- Fig. 4.50.** Imagen HRTEM mostrando la proyección del eje de zona  $[0\bar{1}0]$  para la composición  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Se indican algunos defectos locales con flechas. Se empieza a detectar más claramente la existencia de nanodominios dentro de la zona de contraste zig-zag. La transformada de Fourier revela claramente la existencia de una superestructura, se observa un marcado efecto de *scattering*

*difuso* (punto rojo). La distancia entre la x amarilla y el punto rojo corresponde a 7,6Å; por otro lado la longitud con el punto amarillo es de 3,8Å.

**Fig. 4.51.** Modelo estructural propuesto. (a) Posibles inclinaciones de los octaedros. Imagen tomada de <sup>[182]</sup> y modificada. (b) Crecimiento de nanodominios en diferentes orientaciones. Imagen tomada de <sup>[183]</sup> y modificada.

**Fig. 4.52.** Imagen HRTEM mostrando la proyección del eje de zona  $[\bar{1}10]$  para la composición  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Se indican algunos defectos locales con flechas. Un marcado *scattering difuso* se puede observar en la transformada de Fourier.

**Fig. 4.53.** Imagen HRTEM mostrando la proyección del eje de zona  $[\bar{1}20]$  para la composición  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Las distancias interplanares doblan las magnitudes esperadas, 3,8 y 1,7Å, para los planos (001) y (210) respectivamente.

**Fig. 4.54.** Patrón SAED correspondiente al eje de zona  $[01\bar{1}]$  para la composición  $\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Se pueden apreciar débiles reflexiones (indicadas con flechas amarillas) que doblan la dirección (100). También se produce un doblamiento en la diagonal, corresponde al eje (111) (se indica con flechas verdes).

**Fig. 4.55.** Patrones SAED correspondientes a los ejes de zona: (a)  $[001]$  y (b)  $[\bar{1}20]$  para la composición  $\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Se pueden apreciar débiles reflexiones (indicadas con flechas amarillas) que doblan todas las direcciones: (a) (100) y (010); y (b) (210) y (001).

**Fig. 4.56.** Patrones SAED correspondiente a los ejes de zona (a)  $[\bar{1}\bar{1}2]$  y (b)  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  para la composición  $\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Como en anteriores casos, se pueden apreciar débiles reflexiones que doblan las direcciones: (a) (111) (indicadas con flechas amarillas) y (210) en la diagonal (se indica con flechas verdes).

**Fig. 4.57.** Imagen HRTEM mostrando la proyección del eje de zona  $[01\bar{1}]$  para la composición  $\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Un *scattering difuso* advierte de la formación de superestructuras en la red.

**Fig. 4.58.** Imagen HRTEM mostrando la proyección del eje de zona  $[001]$  para la composición  $\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Igual que ocurre con la fase  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ ,

nuevamente un *scattering difuso* (más marcado que en el caso anterior) revela la formación de una superestructura.

**Fig. 4.59.** Imagen HRTEM mostrando la proyección del eje de zona  $[\bar{1}\bar{1}0]$  para la composición  $\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .

## CAPÍTULO 5

**Fig. 5.1.** Micrografías de los discos correspondientes a las fases: (a)  $\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$ . (b)  $\text{Sr}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . La imagen del  $\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$  es a mayores aumentos para facilitar la medición del tamaño de grano.

**Fig. 5.2.** Micrografías de los discos correspondientes a las fases: (a)  $\text{Sr}_{0,80}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ , (b)  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .

**Fig. 5.3.** Micrografías de los discos correspondientes a los óxidos: (a)  $\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ , (b)  $\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .

**Fig. 5.4.** Micrografías de los discos correspondientes a los óxidos: (a)  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y (b)  $\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .

**Fig. 5.5.** Diámetros de grano medio y porcentajes de cada tamaño, calculados mediante el método de intercepción, de los discos analizados pertenecientes a la familia: (Izquierda)  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0; 0,10; 0,20$  y  $0,33$ ). (Derecha)  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ ).

**Fig. 5.6.**  $\log(\sigma)$  frente a  $1000/T$  medido para los cerámicos  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0; 0,10; 0,20$  y  $0,33$ ) y  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0,10; 0,20; 0,33$  y (sólo en el sistema deficiente)  $0,40$ ).

**Fig. 5.7.**  $\log(\sigma)$  frente a  $1000/T$  medido para los cerámicos  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0; 0,10; 0,20$  y  $0,33$ ).






**Fig. 5.8.** Diagrama de Nyquist del  $\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$  a  $625^\circ\text{C}$  con su respectivo circuito equivalente.

**Fig. 5.9.** Diagrama de Nyquist del  $\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$  a  $430^\circ\text{C}$  con su respectivo circuito equivalente.

**Fig. 5.10.** Diagramas de Nyquist del  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  a  $900^\circ$  (**en azul marino**) y  $625^\circ\text{C}$  (**en marrón**) con su respectivo circuito equivalente.



**Fig. 5.11.** Diagramas de Nyquist del  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  a 520° (**en azul marino**) y 430°C (**en marrón**), ambos con sus respectivos circuitos equivalentes. Arriba a la derecha se amplía el rango de altas frecuencias.

**Fig. 5.12.** Micrografía del disco  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . En él se señalan diferentes contactos: () entre granos de gran tamaño, () entre granos pequeños y () entre grano grande-grano pequeño. (/) Contactos con forma angular.

**Fig. 5.13.**  $\text{Log}(\sigma)$  frente a  $1000/T$  medido para los cerámicos  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ ).

**Fig. 5.14.** Gráficos de Nyquist del  $\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  a 900°C (**en azul marino**) y 625°C (**en verde oscuro**) con sus respectivos circuitos equivalentes.

**Fig. 5.15.** Gráficos de Nyquist del  $\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  a 520°C (**en azul marino**) y 430°C (**en verde oscuro**) con sus respectivos circuitos equivalentes.

**Fig. 5.16.** Conductividad frente a  $p\text{O}_2$  medido a 900°C para la familia  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  con  $x=0; 0,10; 0,20$  y  $0,33$ .

**Fig. 5.17.** Conductividad frente a  $p\text{O}_2$  medido a 900°C para la familia  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  con  $x=0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ .

**Fig. 5.18.** Patrones de difracción del composite  $\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}\text{-Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  tratado a 1200, 1300, 1350, 1400 y 1500°C en aire estático.

**Fig. 5.19.** Patrones de difracción del composite  $\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}\text{-Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  tratado a RT y 1500°C en aire estático. Con círculos rojos se señalan las posiciones donde se debería detectar claramente máximos del SLT. En aquel situado a 52,6° se observa un gran ensanchamiento; mientras que la señal a 72,8° llega a desaparecer en condiciones tan extremas.

**Fig. 5.20.** Patrones de difracción del composite  $\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}\text{-Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  para  $x=0; 0,10; 0,20$  y  $0,33$  tratados a 1350°C en aire estático.

**Fig. 5.21.** Patrones de difracción del composite  $\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}\text{-Sr}_{0,85}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  tratado a RT, 1200, 1300, 1400 y 1500°C en aire estático.

**Fig. 5.22.** Patrones de difracción del composite  $Zr_{0,92}Y_{0,08}O_{1,96}-Sr_{1-(3x/2)}La_xTiO_{3\pm\delta}$  para  $x=0$ ; 0,10; 0,20 y 0,33 tratados a 1300°C en aire estático.

**Fig. 5.23.** Patrones de difracción del composite  $Zr_{0,92}Y_{0,08}O_{1,96}-Sr_{0,80}La_{0,20}TiO_{3\pm\delta}$  y del producto obtenido tras ser tratado en atmósfera reductora (5%  $H_2$  en Ar) a 800, 900 y 1000°C.

**Fig. 5.24.** Patrones de difracción del composite  $Zr_{0,92}Y_{0,08}O_{1,96}-Sr_{1-x}La_xTiO_{3\pm\delta}$  para  $x=0$ ; 0,10; 0,20 y 0,33 tratados a 1000°C en 5% de  $H_2$  en Ar.

**Fig. 5.25.** Evolución de los patrones de difracción de la mezcla  $Zr_{0,92}Y_{0,08}O_{1,96}-Sr_{0,50}La_{0,33}TiO_{3\pm\delta}$  y del producto obtenido tras ser tratado en atmósfera reductora (5% de  $H_2$  en Ar) a 800, 900 y 1000°C.

**Fig. 5.26.** Patrones de difracción de las mezclas  $Zr_{0,92}Y_{0,08}O_{1,96}-Sr_{1-(3x/2)}La_xTiO_{3\pm\delta}$  para  $x=0$ ; 0,10; 0,20; 0,33 y 0,40 tratados a 1000°C en 5% de  $H_2$  en Ar.

**Fig. 5.27.** Imágenes superficiales adquiridas por SEM de las mezclas adheridas a 1200°C durante 6h sobre YSZ denso. Proporciones entre aglomerante:composite:carbono: (a) 1:1:0.

**Fig. 5.28.** Imágenes superficiales adquiridas por SEM de las mezclas adheridas a 1200°C durante 6h sobre YSZ denso. Proporciones entre aglomerante:composite:carbono: (a<sub>1</sub> y a<sub>2</sub>) 8:8:1. (b<sub>1</sub> y b<sub>2</sub>) 10:10:0. (c<sub>1</sub> y c<sub>2</sub>) 12:12:1.

**Fig. 5.29.** Imágenes superficiales adquiridas por SEM de las mezclas adheridas a 1200°C durante 6h sobre YSZ denso. Proporciones entre aglomerante:composite:carbono: (a<sub>1</sub> y a<sub>2</sub>) 14:14:1. (b<sub>1</sub> y b<sub>2</sub>) 16:16:1.

**Fig. 5.30.** Micrografías adquiridas por SEM de la sección transversal de las mezclas adheridas a 1200°C (6h). Proporciones entre aglomerante:composite:carbono: (a) 1:1:0. (b) 10:10:1. (c) 12:12:1. (d) 14:14:1. (e) 16:16:1.

**Fig. 5.31.** Imágenes superficiales adquiridas por SEM de las mezclas adheridas a 1200°C durante 6h sobre YSZ denso. Proporciones entre aglomerante:composite:carbono: (a) 1:2:0. (b) 8:16:1.

**Fig. 5.32.** Imágenes superficiales adquiridas por SEM de las mezclas adheridas a 1200°C durante 6h sobre YSZ denso. Proporciones entre aglomerante:composite:carbono: (a<sub>1</sub> y a<sub>2</sub>) 10:20:1. (b<sub>1</sub> y b<sub>2</sub>) 12:24:1.

**Fig. 5.33.** Micrografías adquiridas por SEM de la sección transversal de las mezclas adheridas a 1200°C durante 6h sobre YSZ denso. Proporciones entre aglomerante:composite:carbono: (a) 1:2:0. (b) 8:16:1. (c) 10:20:1. (d) 12:24:1.

**Fig. 5.34.** Porcentaje de porosidad en función de la cantidad de formador de poro utilizado en las mezclas compuestas por el aglomerante y el composite en proporción 1:1 y 1:2 en peso, respectivamente.

**Fig. 5.35.** Micrografías superficiales (SEM) de la mezcla 1:1 (aglomerante:composite) adherida a 1200°C (6h) sobre YSZ denso. Imágenes a: (a) 2000 aumentos. (b) 5000 aumentos. (c) 10000 aumentos.

**Fig. 5.36.** Micrografías tomadas a las secciones transversales de los discos simétricos caracterizados electroquímicamente. (a) YSZ-Sr<sub>0,80</sub>La<sub>0,10</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. (b) YSZ-Sr<sub>0,40</sub>La<sub>0,40</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. Poros de tamaños muy superiores a la micra se señalan con flechas amarillas. Proporción 1:1 (aglomerante:composite).

**Fig. 5.37.** Micrografías superficiales mediante SEM de la mezcla 1:2 (aglomerante:composite) adherida a 1200°C (6h) sobre YSZ denso. Imágenes a: (a) 2000 aumentos. (b) 6000 aumentos.

**Fig. 5.38.** Micrografías tomadas a las secciones transversales de los discos simétricos caracterizados electroquímicamente. (a) YSZ-Sr<sub>0,80</sub>La<sub>0,10</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. (b) YSZ-Sr<sub>0,40</sub>La<sub>0,40</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. Proporción 1:2 entre el aglomerante y el composite.

**Fig. 5.39.** Densidades (%) obtenidas, para las diferentes microestructuras superficiales estudiadas, en función del porcentaje en peso del aglomerante y composite, y del método seguido para la homogeneización de la mezcla.

**Fig. 5.40.** Diagramas de Nyquist generados tras la medida de impedancia en H<sub>2</sub> a las celdas simétricas Pt(colector)/SLT-YSZ(electrodo)/YSZ(electrolito) donde SLT=Sr<sub>0,67</sub>La<sub>0,33</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. Las proporciones en peso son: 1:1 aglomerante:composite (1:1 de YSZ:SLT).



- Fig. 5.41.** Comparación de los diagramas de Nyquist obtenidos a 900°C en H<sub>2</sub>. Celdas simétricas del tipo Pt(colector)/SLT-YSZ(electrodo)/YSZ(electrolito) donde SLT= $\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,1}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  o  $\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .
- Fig. 5.42.** Micrografías superficiales (SEM) del electrodo YSZ- $\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  con colector de corriente de Pt. (a ) 2000 aumentos. (b) 12000 aumentos. Microporos (flechas amarillas) y nanoporos (flechas verdes).
- Fig. 5.43.** Micrografías superficiales (SEM) del electrodo YSZ- $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  con colector de corriente de Pt. (a) 2000 aumentos. (b) 6000 aumentos. Microporos (flechas amarillas) y nanoporos (flechas verdes).
- Fig. 5.44.** Micrografía de la sección transversal del disco simétrico medido YSZ- $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .
- Fig. 5.45.** Micrografías de las secciones transversales de los discos simétricos medidos utilizando Pt como colector de corriente. a) YSZ- $\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . b) YSZ- $\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .
- Fig. 5.46.** Micrografías de las secciones transversales de los discos simétricos medidos utilizando Pt como colector de corriente. a) YSZ- $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . b) YSZ- $\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .
- Fig. 5.47.** Diagramas de Nyquist de la celda simétrica Pt(colector)/SLT-YSZ(electrodo)/YSZ(electrolito), donde SLT= $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  (con x=0;0,10; 0,20 y 0,33) medidos a 900°C en aire.
- Fig. 5.48.** Diagramas de Nyquist de la celda simétrica Pt(colector)/SLT-YSZ(electrodo)/YSZ(electrolito), donde SLT= $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  (con x=0; 0,10; 0,20; 0,33 y 0,40) medidos a 900°C en aire.
- Fig. 5.49.** Representación Log R<sub>s</sub> frente a 1000/T, medido en aire, para celdas simétricas del tipo Pt(colector)/SLT-YSZ(electrodo)/YSZ(electrolito), donde SLT= $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  o  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  (con x=0;0,10; 0,20; 0,33 y (sólo en la serie deficiente) 0,40).
- Fig. 5.50.** Representación Log R<sub>p</sub> frente a 1000/T, medido en aire, para celdas simétricas del tipo Pt(colector)/SLT-YSZ(electrodo)/YSZ(electrolito), donde SLT= $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  o  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  (con x=0;0,10; 0,20; 0,33 y (sólo en la serie deficiente) 0,40).

**Fig. 5.51.** Diagramas de Nyquist de la celda simétrica Pt(colector)/SLT-YSZ(electrodo)/YSZ(electrolito), donde  $\text{SLT}=\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0; 0,10; 0,20$  y  $0,33$ ) medidos a  $900^\circ\text{C}$  en una atmósfera de composición 5% de  $\text{H}_2$  en Ar. Se puede observar que los ajustes del modelo (línea continua) respecto a los datos experimentales (símbolo) son muy buenos.

**Fig. 5.52.** Diagramas de Nyquist de la celda simétrica Pt(colector)/SLT-YSZ(electrodo)/YSZ(electrolito), donde  $\text{SLT}=\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ ) medidos a  $900^\circ\text{C}$  en una atmósfera de composición 5% de  $\text{H}_2$  en Ar. Se puede observar que los ajustes del modelo (línea continua) respecto a los datos experimentales (símbolo) son muy buenos.

**Fig. 5.53.** Representación  $\text{Log } R_s$  frente a  $1000/T$ , medido en 5% $\text{H}_2/\text{Ar}$ , para celdas simétricas del tipo Pt(colector)/SLT-YSZ(electrodo)/YSZ(electrolito), donde  $\text{SLT}=\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  o  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  (con  $x=0;0,10; 0,20; 0,33$  y (sólo en la serie deficiente)  $0,40$ ).

**Fig. 5.54.** Representación  $\text{Log } R_p$  frente a  $1000/T$ , medido en 5% de  $\text{H}_2$  en Ar, para celdas simétricas del tipo Pt(colector)/SLT-YSZ(electrodo)/YSZ(electrolito), donde  $\text{SLT}=\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  o  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  (con  $x=0;0,10; 0,20; 0,33$  y (sólo en la serie deficiente)  $0,40$ ).

**Fig. 5.55.** Diagramas de Nyquist de la celda simétrica Pt(colector)/SLT-YSZ(electrodo)/YSZ(electrolito), donde  $\text{SLT}=\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0;0,10; 0,20$  y  $0,33$ ) medidos a  $900^\circ\text{C}$  en  $\text{H}_2$ . Se puede observar que los ajustes del modelo (línea continua) respecto a los datos experimentales (símbolo) son muy buenos.

**Fig. 5.56.** Diagramas de Nyquist de la celda simétrica Pt(colector)/SLT-YSZ(electrodo)/YSZ(electrolito), donde  $\text{SLT}=\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0; 0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ ) medidos a  $900^\circ\text{C}$  en  $\text{H}_2$ . Se puede observar que los ajustes del modelo (línea continua) respecto a los datos experimentales (símbolo) son muy buenos.

**Fig. 5.57.** Difractogramas de XRD de los productos  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y  $\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  tratados a  $900^\circ\text{C}$  durante 6h en  $\text{H}_2$ .

- Fig. 5.58.** Representación  $\text{Log } R_s$  frente a  $1000/T$ , medido en  $\text{H}_2$ , para celdas simétricas del tipo  $\text{Pt}(\text{colector})/\text{SLT-YSZ}(\text{electrodo})/\text{YSZ}(\text{electrolito})$ , donde  $\text{SLT}=\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  o  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  (con  $x=0; 0,10; 0,20; 0,33$  y (sólo en la serie deficiente)  $0,40$ ).
- Fig. 5.59.** Representación  $\text{Log } R_p$  frente a  $1000/T$ , medido en  $\text{H}_2$ , para celdas simétricas del tipo  $\text{Pt}(\text{colector})/\text{SLT-YSZ}(\text{electrodo})/\text{YSZ}(\text{electrolito})$ , donde  $\text{SLT}=\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  o  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  (con  $x=0; 0,10; 0,20; 0,33$  y (sólo en la serie deficiente)  $0,40$ ).
- Fig. 5.60.** Diagramas de Nyquist de la celda simétrica  $\text{Pt}(\text{colector})/\text{SLT-YSZ}(\text{electrodo})/\text{YSZ}(\text{electrolito})$ , donde  $\text{SLT}=\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  (con  $x=0; 0,10; 0,20$  y  $0,33$ ) medidos a  $900^\circ\text{C}$  en  $\text{CH}_4$ .
- Fig. 5.61.** Diagramas de Nyquist de la celda simétrica  $\text{Pt}(\text{colector})/\text{SLT-YSZ}(\text{electrodo})/\text{YSZ}(\text{electrolito})$ , donde  $\text{SLT}=\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  (con  $x=0; 0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ ) medidos a  $900^\circ\text{C}$  en  $\text{CH}_4$ .
- Fig. 5.62.** Representación  $\text{Log } R_p$  frente al contenido en La de las fases  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  o  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  (con  $x=0; 0,10; 0,20; 0,33$  y (sólo en la serie deficiente)  $0,40$ ) medido en celdas simétricas del tipo  $\text{Pt}(\text{colector})/\text{SLT-YSZ}(\text{electrodo})/\text{YSZ}(\text{electrolito})$  a  $900^\circ\text{C}$  en 5% de  $\text{H}_2$  en Ar,  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$ .
- Fig. 5.63.** Medidas CIS a  $800^\circ\text{C}$  de la celda:  $\text{Au}(\text{colector de corriente})/\text{SLT-YSZ}(\text{ánodo})/\text{YSZ}(\text{electrolito})/\text{SLM-YSZ}(\text{cátodo})/\text{Pt}(\text{colector de corriente})$ , donde  $\text{SLT}=\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . (▲) Tras 3h y 30min. de la activación de los gases. Los caudales utilizados:  $300\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  para 5% $\text{H}_2$  en Ar y  $20\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  para el  $\text{O}_2$ . (▲) Tras 3 días desde la activación de los gases; el ánodo se deja 2 días y medio (de los 3 días) en 5% $\text{H}_2/\text{Ar}$  ( $50\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ ). Los caudales utilizados:  $200\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  para  $\text{H}_2$  y  $100\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  con el  $\text{O}_2$ .
- Fig. 5.64.** Curvas V-j y P-j de la celda  $\text{Pt}/\text{LSM-YSZ}/\text{YSZ}_{\text{electrolito}}/\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}\text{-YSZ}/\text{Pt}$  a  $800^\circ\text{C}$  utilizando como combustible 5% de  $\text{H}_2$  en Ar. (Izquierda) Valores experimentales. (Derecha) Valores tras corrección de la caída de voltaje.
- Fig. 5.65.** Curvas V-j y P-j de la celda  $\text{Pt}/\text{LSM-YSZ}/\text{YSZ}_{\text{electrolito}}/\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}\text{-YSZ}/\text{Pt}$  a  $800^\circ\text{C}$  utilizando como combustible  $\text{H}_2$ . (Izquierda) Valores experimentales. (Derecha) Valores tras corrección de la caída de voltaje.



**Fig. 5.66.** Medidas CIS a 900°C de la celda: Au(colector de corriente)/SLT-YSZ(ánodo)/YSZ(electrolito)/SLM-YSZ(cátodo)/Pt(colector de corriente), donde SLT= $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . El sistema se mantuvo 2 días y medio en 5% de  $\text{H}_2$  en Ar ( $50\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ ). Caudales de medida: (▲)  $300\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  para 5% de  $\text{H}_2$  en Ar y  $100\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  para el  $\text{O}_2$ . (▲)  $200\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  para 5% de  $\text{H}_2$  en Ar y  $0\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  para  $\text{O}_2$ . (▲)  $100\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  para  $\text{H}_2$  y  $0\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  para el  $\text{O}_2$ . Trascurridas otras 24h. Caudales de medida: (▲).  $300\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  para 5% de  $\text{H}_2$  en Ar y  $200\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  para el  $\text{O}_2$ . (▲)  $200\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  para  $\text{H}_2$  y  $100\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  para el  $\text{O}_2$ . (▲)  $400\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  para  $\text{H}_2$  y  $400\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  para el  $\text{O}_2$ .

**Fig. 5.67.** Micrografías superficiales del cátodo de la celda: Au(colector de corriente)/SLT-YSZ(ánodo)/YSZ(electrolito)/SLM-YSZ(cátodo)/Pt(colector de corriente), en el que SLT= $\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . a) 3500 aumentos. b) 8000 aumentos. Se señalan con círculos naranjas las microáreas densas localizadas por toda el área y con flechas amarillas los microporos.

**Fig. 5.68.** Micrografías de la sección transversal del cátodo de la celda: Au(colector de corriente)/SLT-YSZ(ánodo)/YSZ(electrolito)/SLM-YSZ(cátodo)/Pt(colector de corriente), en el que SLT= $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Imágenes a 2000 aumentos. Se señalan con círculos naranjas las microáreas densas localizadas en las secciones transversales.

**Fig. 5.69.** Micrografías superficiales. (Izquierda) Cátodo de las monoceldas caracterizadas. (Derecha) Electrodo de la celda simétrica elaborada con el composite  $\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ -YSZ.

**Fig. 5.70.** Curvas V-j y P-j de la celda Pt/LSM-YSZ/YSZ<sub>electrolito</sub>/ $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ -YSZ/Pt a 900°C utilizando como combustible 5% de  $\text{H}_2$  en Ar. (Izquierda) Valores experimentales. (Derecha) Valores tras corrección de la caída de voltaje.

**Fig. 5.71.** Curvas V-j y P-j de la celda Pt/LSM-YSZ/YSZ<sub>electrolito</sub>/ $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ -YSZ/Pt a 900°C utilizando como combustible  $\text{H}_2$ . (Izquierda) Valores experimentales. (Derecha) Valores tras corrección de la caída de voltaje.

**Fig. 5.72.** Medidas CIS a 900°C de la celda: Au(colector de corriente)/SLT-YSZ(ánodo)/YSZ(electrolito)/SLM-YSZ(cátodo)/Pt(colector de corriente), donde  $SLT = Sr_{0,70}La_{0,20}TiO_{3\pm\delta}$ . (—▲—) 1h y 30min. desde activación de gases. Los caudales utilizados:  $200cm^3min^{-1}$  para 5% de  $H_2$  en Ar y  $50cm^3min^{-1}$  para el  $O_2$ . (—▲—) Tras 10h desde activación de gases. Caudales seleccionados:  $400cm^3min^{-1}$  para  $H_2$  y  $400cm^3min^{-1}$  para el  $O_2$ .

**Fig. 5.73.** Curvas V-j y P-j de la celda Pt/LSM-YSZ/YSZ<sub>electrolito</sub>/Sr<sub>0,70</sub>La<sub>0,20</sub>TiO<sub>3±δ</sub>-YSZ/Pt a 900°C utilizando como combustible 5% de  $H_2$  en Ar. (Izquierda) Valores experimentales. (Derecha) Valores tras corrección de la caída de voltaje.

**Fig. 5.74.** Curvas V-j y P-j de la celda Pt/LSM-YSZ/YSZ<sub>electrolito</sub>/Sr<sub>0,70</sub>La<sub>0,20</sub>TiO<sub>3±δ</sub>-YSZ/Pt a 900°C utilizando como combustible  $H_2$ . (Izquierda) Valores experimentales. (Derecha) Valores tras corrección de la caída de voltaje.

**Fig. 5.75.** Curvas V-j y P-j estimadas para la celda Pt/LSM-YSZ/YSZ<sub>electrolito</sub>/Sr<sub>0,70</sub>La<sub>0,20</sub>TiO<sub>3±δ</sub>-YSZ/Pt con un electrolito de 10µm de espesor, medida a 900°C utilizando como combustible: (Izquierda) 5% de  $H_2$  en Ar. (Derecha)  $H_2$ .

**Fig. 5.76.**  $R_p$  frente al tiempo medido en celdas completas del tipo: Au(colector de corriente)/SLT-YSZ(ánodo)/YSZ(electrolito)/SLM-YSZ(cátodo)/Pt(colector de corriente), donde  $SLT = Sr_{0,67}La_{0,33}TiO_{3\pm\delta}$  y  $Sr_{0,50}La_{0,20}TiO_{3\pm\delta}$ . Combustible empleado: (Izquierda) 5%  $H_2$  en Ar. (Derecha)  $H_2$ .

**Fig. 5.77.**  $R_s$  frente al tiempo medido en celdas completas del tipo: Au(colector de corriente)/SLT+YSZ(ánodo)/YSZ(electrolito)/SLM+YSZ(cátodo)/Pt(colector de corriente), donde  $SLT = Sr_{0,67}La_{0,33}TiO_{3\pm\delta}$  o  $Sr_{0,50}La_{0,20}TiO_{3\pm\delta}$ . Combustible empleado: (Izquierda) 5%  $H_2$  en Ar. (Derecha)  $H_2$ .

## CAPÍTULO 6

**Fig. 6.1.** Perfiles de reducción en 10% de  $H_2$  en Ar a temperatura programada de la familia  $Sr_{1-x}La_xTiO_{3\pm\delta}$ . (a)  $SrTiO_{3\pm\delta}$ . (b)  $Sr_{0,90}La_{0,10}TiO_{3\pm\delta}$ . (c)  $Sr_{0,80}La_{0,20}TiO_{3\pm\delta}$ . (d)

$\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Se observa claramente que la única fase con La que ha completado el proceso de reducción a 900°C es  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .

**Fig. 6.2.** Perfiles de reducción en 10% de  $\text{H}_2$  en Ar a temperatura programada de la familia de titanatos estequiométrica  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . (a)  $\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . (b)  $\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .

**Fig. 6.3.** Perfiles de reducción en 10% de  $\text{H}_2$  en Ar a temperatura programada de la familia de titanatos estequiométrica  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . (a)  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . (b)  $\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .

**Fig. 6.4.** Diagramas de Nyquist de la celda simétrica Pt(colector)/SLT-YSZ(electrodo)/YSZ(electrolito), donde SLT= $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ , medidos a 900°C en  $\text{CH}_4$ . Celda con hilos de Pt. Proporciones 1:1 aglomerante:composite (1:1 de SLT:YSZ) molido manualmente con mortero de ágata.

**Fig. 6.5.** Monocelda simétrica del composite  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}\text{-Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}$  (1:1 en peso) con Pt como colector de corriente. (a) disco sin medir. (b) tras el análisis CIS a 950-800°C (cada 25°C) en  $\text{CH}_4$  humedecido un 3% aprox. Los depósitos de C se señalan con flechas amarillas.

**Fig. 6.6.** Imagen superficial obtenida por SEM (combina SE y BSE) del electrodo de la monocelda simétrica de composición  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}\text{-Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}$  y con colector de corriente de Pt, tras la caracterización electroquímica a 950°C en  $\text{CH}_4$  humedecido un 3% aprox.

**Fig. 6.7.** Mapping superficial (combina SE y EDS) de uno de los electrodos de la monocelda simétrica de composición  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}\text{-Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}$  con colector de corriente de Pt, tras la caracterización electroquímica a 950°C en  $\text{CH}_4$  humedecido un 3% aprox.

**Fig. 6.8.** Micrografía obtenida por SEM (BSE) de uno de los electrodos de la monocelda simétrica de composición  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}\text{-Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}$  con Au como colector de corriente, tras la caracterización electroquímica a 950°C en  $\text{CH}_4$  humedecido un 3% aprox.



**Fig. 6.9.** Fotografías de parte superior de la celda electroquímica con disco simétrico (SLT-YSZ donde  $\text{SLT}=\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ ) medido en  $\text{CH}_4$  a  $900^\circ\text{C}$ . (a) Celda con hilos de Au (tiempo de medida 20h). (b) Celda con hilos de Pt (tiempo de medida 8h y 30min.).

**Fig. 6.10.** Micrografías superficiales de los discos caracterizados electroquímicamente a  $900^\circ\text{C}$  en  $\text{CH}_4$  humedecido un 3% aprox. y pertenecientes a la familia de titanatos  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . (a)  $\text{SrTiO}_3$ . (b)  $\text{Sr}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . (c)  $\text{Sr}_{0,80}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . (d)  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Como colector de corriente se utiliza Pt. Se marcan con flechas amarillas los depósitos de carbono.

**Fig. 6.11.** Micrografías superficiales de los discos caracterizados electroquímicamente a  $900^\circ\text{C}$  en  $\text{CH}_4$  humedecido un 3% aprox. y pertenecientes a la familia de titanatos  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Como colector de corriente se utiliza Pt. (a)  $\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . (b)  $\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . (c)  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . (d)  $\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Se señala con flechas amarillas los restos de C.

**Fig. 6.12.** Fotografía de las muestras, tras el tratamiento térmico ( $900^\circ\text{C}$ ) en  $\text{CH}_4$  seco. (a) fragmentos de disco con el composite (YSZ-SLT) adherido. (b) fragmentos de disco con el composite (YSZ-SLT) y Au. (c) fragmentos de disco con el composite (YSZ-SLT) y Pt.

**Fig. 6.13.** Micrografías obtenidas por SEM (BSE) de la superficie porosa de los diferentes composites SLT-YSZ con colector de Pt después de aplicarle un tratamiento térmico a  $900^\circ\text{C}$  durante 1h en  $\text{CH}_4$  seco. (a)  $\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$ . (b)  $\text{Sr}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . (c)  $\text{Sr}_{0,80}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . (d)  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Presencia de C: (anillo verde) sobre el composite, (anillo amarillo) sobre el Pt.

**Fig. 6.14.** Micrografías obtenidas por SEM (BSE) de la superficie porosa de los diferentes composites SLT-YSZ con colector de Au tras aplicarle un tratamiento térmico en  $\text{CH}_4$  seco a  $900^\circ\text{C}$  durante 1h. (a)  $\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$ . (b)  $\text{Sr}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . (c)  $\text{Sr}_{0,80}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . (d)  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ . Presencia de C: (anillo verde) sobre el composite, (anillo amarillo) sobre el Au.

**Fig. 6.15.** Micrografías obtenidas por SEM (BSE) de la superficie porosa de los diferentes composites SLT-YSZ tras aplicarle un tratamiento térmico a 900°C durante 1h en CH<sub>4</sub> seco. (a) SrTiO<sub>3±δ</sub>. (b) Sr<sub>0,90</sub>La<sub>0,10</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. (c) Sr<sub>0,80</sub>La<sub>0,20</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. (d) Sr<sub>0,67</sub>La<sub>0,33</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. Las imágenes no reflejan presencia de C.

**Fig. 6.16.** Espectrografía comparativa de los diferentes composites (YSZ-Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub> con x=0; 0,10; 0,20 y 0,33) en función del contenido en La. Análisis realizados a la superficie porosa de cada una de las muestras con colector de Pt adherido. (Izquierda) Análisis del composite. (Derecha) Análisis Pt.

**Fig. 6.17.** Espectrografía comparativa de los diferentes composites (YSZ-Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub> con x=0; 0,10; 0,20 y 0,33) en función del contenido en La. Estudios realizados a la superficie porosa de cada una de las muestras con colector de Au adherido. (Izquierda) Análisis del composite. (Derecha) Análisis Au.

**Fig. 6.18.** Espectrografía comparativa de los diferentes composites (YSZ-Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub> con x=0; 0,10; 0,20 y 0,33) en función del contenido en La. Datos registrados de las superficies porosas de SLT-YSZ para cada una de las muestras.

**Fig. 6.19.** Micrografías registradas mediante SEM (BSE) de la superficie porosa de los diferentes composites YSZ-Sr<sub>1-(3x/2)</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub> con x=0,10; 0,20; 0,33 y 0,40 con Pt tras aplicarle un tratamiento térmico a 900°C durante 1h en CH<sub>4</sub> seco. (a) Sr<sub>0,85</sub>La<sub>0,10</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. (b) Sr<sub>0,70</sub>La<sub>0,20</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. (c) Sr<sub>0,50</sub>La<sub>0,33</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. (d) Sr<sub>0,40</sub>La<sub>0,40</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. Presencia de C: (anillo verde) sobre el composite, (anillo amarillo) sobre el Pt. Con excepción del titanato con x=0,10, no se manifiesta ninguna presencia de C en el composite.

**Fig. 6.20.** Micrografías registradas mediante SEM (BSE) de la superficie porosa de los diferentes composites YSZ-Sr<sub>1-(3x/2)</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub> con x=0,10; 0,20; 0,33 y 0,40 con Au tras aplicarle un tratamiento térmico a 900°C durante 1h en CH<sub>4</sub> seco. (a) Sr<sub>0,85</sub>La<sub>0,10</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. (b) Sr<sub>0,70</sub>La<sub>0,20</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. (c) Sr<sub>0,50</sub>La<sub>0,33</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. (d) Sr<sub>0,40</sub>La<sub>0,40</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. Presencia de C sobre el colector de corriente, Au (anillo amarillo). En este caso no se detecta ningún resto de C en la zona correspondiente al composite.

- Fig. 6.21.** Micrografías registradas mediante EDS de la superficie porosa YSZ-Sr<sub>1-(3x/2)</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub> con x=0,10; 0,20; 0,33 y 0,40 tras aplicarle un tratamiento térmico de 1h a 900°C en CH<sub>4</sub> seco. No se localizan depósitos de C en ninguna muestra. (a) Sr<sub>0,85</sub>La<sub>0,10</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. (b) Sr<sub>0,70</sub>La<sub>0,20</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. (c) Sr<sub>0,50</sub>La<sub>0,33</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. (d) Sr<sub>0,40</sub>La<sub>0,40</sub>TiO<sub>3±δ</sub>.
- Fig. 6.22.** Espectrografía comparativa de los diferentes composites (YSZ-Sr<sub>1-(3x/2)</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub> con x=0,10; 0,20; 0,33 y 0,40) en función del contenido en La. Análisis realizados a la superficie porosa de cada una de las muestras con colector de Pt adherido. (Izquierda) Análisis del composite. (Derecha) Análisis Pt.
- Fig. 6.23.** Espectrografía comparativa de los diferentes composites (YSZ-Sr<sub>1-(3x/2)</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub> con x=0,10; 0,20; 0,33 y 0,40) en función del contenido en La. Análisis realizados a la superficie porosa de cada una de las muestras con colector de Au adherido. (Izquierda) Análisis del composite. (Derecha) Análisis Au.
- Fig. 6.24.** Espectrografía comparativa de los diferentes composites (YSZ-Sr<sub>1-(3x/2)</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub> con x=0,10; 0,20; 0,33 y 0,40) en función del contenido en La. Análisis realizados a la superficie porosa para cada una de las muestras.
- Fig. 6.25.** Termograma comparativo y medidas DSC registradas tras las oxidaciones realizadas en O<sub>2</sub> a 1000°C durante 1h a las fases estequiométricas (Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub> pre-reducidas en CH<sub>4</sub> seco; con x=0; 0,10; 0,20 y 0,33).
- Fig. 6.26.** Termograma comparativo y medidas DSC registradas tras las oxidaciones realizadas en O<sub>2</sub> a 1000°C durante 1h a las fases estequiométricas (Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub> pre-reducidas en CH<sub>4</sub> humedecido a 25°; con x=0; 0,10; 0,20 y 0,33).
- Fig. 6.27.** Termograma comparativo y medidas DSC registradas tras la oxidación en O<sub>2</sub> a 1000°C durante 1h realizados a las diferentes muestras estudiadas y pertenecientes a la familia Sr<sub>1-(3x/2)</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub> pre-reducidas en CH<sub>4</sub> seco, con x=0,10; 0,20; 0,33 y 0,40.
- Fig. 6.28.** Termograma comparativo y medidas DSC registradas tras la oxidación en O<sub>2</sub> a 1000°C durante 1h realizados a las diferentes muestras estudiadas y pertenecientes a la familia Sr<sub>1-(3x/2)</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub> pre-reducidas en CH<sub>4</sub> humedecido un 3% aprox., para x=0,10; 0,20; 0,33 y 0,40.



**Fig. 6.29.** Difractogramas adquiridos del muestrario oxidado correspondiente a la familia  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0; 0,10; 0,20$  y  $0,33$ ) previamente tratado en  $\text{CH}_4$  seco.

**Fig. 6.30.** Difractogramas adquiridos del muestrario oxidado correspondiente a la familia  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ ) previamente tratado en  $\text{CH}_4$  seco. Se mantiene la estabilidad en todos los titanatos deficientes tras la previa reducción en  $\text{CH}_4$  y posterior oxidación en  $\text{O}_2$ .

**Fig. 6.31.** Evolución del volumen de la celda unidad “V” en función del contenido en La de los productos obtenidos tras las termogravimetrías. (en azul)  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0; 0,10; 0,20$  y  $0,33$ ). (en verde)  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ ).

## **APÉNDICE**

**Fig. A1.** Estructura perovskita cúbica. Imagen sacada de <sup>[217]</sup> y ampliada.

**Fig. A2.** Estructura perovskita. a) Cúbica (Pm-3m). b) Tetragonal (I4/mcm). c) Ortorrómbica (Pnma). Imagen sacada de <sup>[218]</sup>.

**Fig. A3.** Esquema del modelo estructural de la perovskita con defectos ricos en oxígeno. Imagen adaptada de <sup>[219]</sup>.

## **LISTADO DE TABLAS**





**CAPÍTULO 1**

**Tabla 1.1.** Componentes y características de celdas más desarrolladas. Tabla tomada de <sup>[27]</sup> y modificada.

**Tabla 1.2.** Aplicaciones, ventajas e inconvenientes de las celdas más desarrolladas hasta el momento. Tabla tomada de la referencia <sup>[27]</sup> y modificada.

**Tabla 1.3.** Posibles procesos electroquímicos en el ánodo de una celda SOFC alimentada con CH<sub>4</sub>.

**Tabla 1.4.** Posibles procesos catalíticos en el ánodo de una celda SOFC alimentada con CH<sub>4</sub>.

**Tabla 1.5.** Requisitos indispensables en cada uno de los componentes SOFC para un correcto funcionamiento del dispositivo.

**CAPÍTULO 3**

**Tabla 3.1.** Tratamientos térmicos programados para la síntesis de los cerámicos estudiados.

**Tabla 3.2.** Tratamientos térmicos seleccionados para la reducción en 5% de H<sub>2</sub> en Ar de las fases pertenecientes a los sistemas Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub> (x=0; 0,10; 0,20 y 0,33) y Sr<sub>1-(3x/2)</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub> (x=0,10; 0,20; 0,33 y 0,40).

**Tabla 3.3.** Tratamientos térmicos aplicados, en condiciones oxidantes y reductoras, sobre los diferentes composites SLT-YSZ en proporción 1:1 en peso.

**Tabla 3.4.** Proporciones en masa de las diferentes mezclas seleccionadas para los estudios de porosidad del electrodo y su adherencia con el electrolito denso de YSZ. La relación entre composite y aglomerante es de 1:1 en peso.

**Tabla 3.5.** Proporciones en masa de las diferentes mezclas seleccionadas para los estudios de porosidad del electrodo y su adherencia con el electrolito denso de YSZ. La relación entre composite y aglomerante es de 1:2 en peso.

**Tabla 3.6.** Proporciones en masa de las diferentes mezclas seleccionadas para los estudios de porosidad del electrodo y su adherencia con el electrolito denso de YSZ. La relación entre composite y aglomerante es de 2:1 en peso.

**Tabla 3.7.** Proporciones en masa de las diferentes mezclas seleccionadas para los estudios de porosidad del electrodo y adherencia con el material electrolito denso de YSZ.

**Tabla 3.8.** Tratamientos térmicos programados para la adhesión del electrodo y el colector de corriente seleccionado.

**Tabla 3.9.** Discos caracterizados electroquímicamente a 950°C en CH<sub>4</sub>.

**Tabla 3.10.** Condiciones y tratamientos térmicos seleccionados para las diferentes pruebas realizadas, a polvo de muestra, sobre la actividad catalítica de las familias de titanatos de estroncio estudiadas.

**Tabla 3.11.** Condiciones y tratamientos térmicos seleccionados para las diferentes pruebas realizadas sobre la actividad catalítica de las familias de titanatos de Sr estudiadas y el posible efecto del colector de corriente en CH<sub>4</sub>.

**Tabla 3.12.** Valores característicos de capacidad para los diferentes posibles procesos en un material cerámico <sup>[27]</sup>.

#### **CAPÍTULO 4**

**Tabla 4.1.** Valores del factor octaédrico ( $f_{Oh}$ ) y factor de tolerancia de Goldschmidt ( $t$ ) calculados para las composiciones  $Sr_{1-x}La_xTiO_{3\pm\delta}$  y  $Sr_{1-(3x/2)}La_xTiO_{3\pm\delta}$  ( $x=0; 0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ ).

**Tabla 4.2.** Parámetros cristalográficos (aristas, ángulos y volumen del paralelepípedo que describe la celda unidad) obtenidos de los titanatos  $Sr_{1-x}La_xTiO_{3\pm\delta}$  con  $x=0; 0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ .

**Tabla 4.3.** Parámetros cristalográficos (aristas, ángulos y volumen del paralelepípedo que describe la celda unidad) obtenidos de los titanatos  $Sr_{1-(3x/2)}La_xTiO_{3\pm\delta}$  con  $x=0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ .

**Tabla 4.4.** Parámetros cristalográficos (aristas, ángulos y volumen del paralelepípedo que describe la celda unidad) obtenidos de los titanatos  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  (con  $x=0$ ; 0,10; 0,20; 0,33 y 0,40) reducidos en 5% de  $\text{H}_2$  en Ar a 900 y 1200°C.

**Tabla 4.5.** Parámetros cristalográficos (aristas, ángulos y volumen del paralelepípedo que describe la celda unidad) del sistema  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0,10$ ; 0,20; 0,33 y 0,40) reducidos en 5% de  $\text{H}_2$  en Ar a 900 y 1200°C.

**Tabla 4.6.** Parámetros cristalográficos del sistema  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0$ ; 0,10; 0,20 y 0,33) oxidado a 900°C en  $\text{O}_2$  durante 6h.

**Tabla 4.7.** Parámetros cristalográficos del sistema  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0,10$ ; 0,20; 0,33 y 0,40) oxidado a 900°C en  $\text{O}_2$  durante 6h.

**Tabla 4.8.** Variación de masa registrada a las series  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0$ ; 0,10; 0,20 y 0,33) y  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0,10$ ; 0,20; 0,33 y 0,40) tras el análisis termogravimétrico a 900°C en  $\text{O}_2$  con una isoterma de 6h.

**Tabla 4.9.** Temperatura de inicio de oxidación ajustada en los termogramas registrados durante los procesos de oxidación (900°C con isoterma de 6h en  $\text{O}_2$ ) de las familias  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0$ ; 0,10; 0,20 y 0,33) y  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0,10$ ; 0,20; 0,33 y 0,40), reducidas a 1200°C durante 24h en 5% de  $\text{H}_2$  en Ar.

**Tabla 4.10.** Media aritmética y desviaciones estándar obtenidas por EDS para el sistema  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  con  $x=0$ ; 0,10; 0,20 y 0,33.

**Tabla 4.11.** Media aritmética y desviaciones estándar obtenidas por EDS para el sistema  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  con  $x=0,10$ ; 0,20; 0,33 y 0,40.

## CAPÍTULO 5

**Tabla 5.1.** Energía de activación de las muestras  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0$ ; 0,10; 0,20 y 0,33).

**Tabla 5.2.** Circuitos equivalentes obtenidos tras la caracterización eléctrica del  $\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$ .

**Tabla 5.3.** Circuitos equivalentes obtenidos tras la caracterización eléctrica de las fases  $\text{Sr}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ ,  $\text{Sr}_{0,80}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .



**Tabla 5.4.** Energía de activación de las muestras  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ ).

**Tabla 5.5.** Circuitos equivalentes obtenidos tras la caracterización eléctrica de las fases  $\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ ,  $\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ ,  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y  $\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .

**Tabla 5.6.** Resumen de los resultados obtenidos tras el estudio por difracción de rayos X sobre la estabilidad química de los composites  $\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}\text{-Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y  $\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}\text{-Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  para  $x=0; 0,10; 0,20; 0,33$  y (sólo en la serie deficiente)  $0,40$ , en aire estático.

**Tabla 5.7.** Radios iónicos de los cationes que componen los cerámicos SLT e YSZ.

**Tabla 5.8.** Resumen de los resultados obtenidos tras el estudio por difracción de rayos X sobre la estabilidad química de los composites  $\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}\text{-Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y  $\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}\text{-Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  para  $x=0; 0,10; 0,20; 0,33$  y (sólo en la serie deficiente)  $0,40$  en 5% de  $\text{H}_2$  en Ar.

**Tabla 5.9.** Parámetros cristalográficos de los titanatos  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0; 0,10; 0,20$  y  $0,33$ ) tratados en 5% de  $\text{H}_2$  en Ar a  $900, 1000$  y  $1200^\circ\text{C}$  durante 24h.

**Tabla 5.10.** Parámetros cristalográficos de los titanatos  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ ) tratados en 5% de  $\text{H}_2$  en Ar a  $900, 1000$  y  $1200^\circ\text{C}$  durante 24h.

**Tabla 5.11.** Proporciones entre composite y aglomerante para estudios de adherencia de la mezcla cerámica. Homogeneización realizada en un molino de bolas a 500rpm durante 20min.

**Tabla 5.12.** Energía de activación calculada para los diferentes ensayos realizados en aire.

**Tabla 5.13.** Energía de activación calculada para los diferentes ensayos realizados en 5% de  $\text{H}_2$  en Ar.

**Tabla 5.14.** Parámetros cristalográficos de los cerámicos  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  y  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$  tras ser reducidos en  $\text{H}_2$  a  $900^\circ\text{C}$  durante 6h.

**Tabla 5.15.** Energía de activación calculada para el YSZ,  $\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$  y  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0,10; 0,20$  y  $0,33$ ) en 5% de  $\text{H}_2$  en Ar y  $\text{H}_2$ .

**Tabla 5.16.** Energía de activación calculada para los titanatos  $\text{Sr}_{(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ ) en 5% de  $\text{H}_2$  en Ar y  $\text{H}_2$ .

## CAPÍTULO 6

**Tabla 6.1.** Cantidad de H<sub>2</sub> consumido y temperatura en la que se alcanza el máximo valor en las medidas TPR realizadas al sistema Sr<sub>1-(3x/2)</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub> (x=0; 0,10; 0,20; 0,33 y 0,40).

**Tabla 6.2.** Resultados obtenidos en los espectrogramas registrados tras el análisis superficial mediante EDS de las muestras expuestas durante 1h a 900°C.

**Tabla 6.3.** Variaciones de masa logradas en las termogravimetrías llevadas a cabo a los distintos ejemplares en polvo pre-reducidos en CH<sub>4</sub> (3% H<sub>2</sub>O(v)) durante 3h a 900°C.

**Tabla 6.4.** Variaciones de masa logradas en las termogravimetrías llevadas a cabo a los distintos ejemplares en polvo pre-reducidos en CH<sub>4</sub> seco durante 3h a 900°.

**Tabla 6.5.** Temperatura de inicio de oxidación ajustada en los termogramas generados durante los análisis termogravimétricos realizados en O<sub>2</sub> a las muestras pre-reducidas en CH<sub>4</sub> durante 3h a 900°C de la serie Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub>. Se comparan con aquellos obtenidos en los productos oxidados (también en O<sub>2</sub>) durante las medidas de TGA y pre-reducidos en 5% de H<sub>2</sub> en Ar durante 24h a 1200°C.

**Tabla 6.6.** Parámetros cristalográficos calculados con el programa “X’Pert HighScore Plus” de cada uno de los miembros de la familia de titanatos oxidada Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub> (x=0; 0,10; 0,20 y 0,33).

**Tabla 6.7.** Parámetros cristalográficos calculados con el programa “X’Pert HighScore Plus” de cada uno de los miembros de la familia no-estequiométrica de titanatos oxidados Sr<sub>1-(3x/2)</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3±δ</sub> (x= 0,10; 0,20; 0,33 y 0,40).

## ANEXO

**Tabla A1.** Parámetros cristalográficos del SrTiO<sub>3±δ</sub>.

**Tabla A2.** Parámetros cristalográficos del Sr<sub>0,90</sub>La<sub>0,10</sub>TiO<sub>3±δ</sub>.

**Tabla A3.** Parámetros cristalográficos del Sr<sub>0,80</sub>La<sub>0,20</sub>TiO<sub>3±δ</sub>.

**Tabla A4.** Parámetros cristalográficos del Sr<sub>0,67</sub>La<sub>0,33</sub>TiO<sub>3±δ</sub>.

**Tabla A5.** Parámetros cristalográficos del  $\text{Sr}_{0,60}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .

**Tabla A6.** Parámetros cristalográficos del  $\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .

**Tabla A7.** Parámetros cristalográficos del  $\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .

**Tabla A8.** Parámetros cristalográficos del  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .

**Tabla A9.** Parámetros cristalográficos del  $\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .



## LISTADO DE ECUACIONES



### CAPÍTULO 1:

$$Ec. (1.1) \quad \epsilon_T = \Delta G / \Delta H = 1 - (T \Delta S / \Delta H)$$

$$Ec. (1.2) \quad \epsilon_V = V / V_{ideal}$$

$$Ec. (1.3) \quad \epsilon_F = j / j_F = j / n F v_F$$

$$Ec. (1.4) \quad \epsilon_C = \Delta H_{especies\ activas} / \Delta H_{especies\ presentes\ en\ el\ combustible}$$

$$Ec. (1.5) \quad \epsilon = \epsilon_T \cdot \epsilon_V \cdot \epsilon_F \cdot \epsilon_C \cdot \alpha$$

$$Ec. (1.6) \quad V_{ocv} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\rho_{O_2}'}{\rho_{O_2}''}$$

$$Ec. (1.7) \quad K_T = \frac{\rho_{H_2O}''}{\rho_{H_2}'' \cdot \rho_{O_2}''}$$

$$Ec. (1.8) \quad V_{ocv} = \frac{RT}{mF} \ln K_T + \frac{RT}{nF} \ln \rho_{O_2}' + \frac{RT}{mF} \ln \frac{\rho_{H_2}''}{\rho_{H_2O}''}$$

$$Ec. (1.9) \quad V_{ocv} = \frac{RT}{nF} \ln K_T = E^\circ$$

$$Ec. (1.10) \quad \Delta G^\circ = - RT \ln K_T$$

$$Ec. (1.11) \quad E^\circ = - \Delta G^\circ / nF = - (\Delta H^\circ - T \Delta S^\circ) / nF$$

$$Ec. (1.12) \quad P = I \cdot V$$

$$Ec. (1.13) \quad V = OCV - IR_{total}$$

$$Ec. (1.14) \quad P_{max} = (OCV)^2 / (4R_{total})$$

### CAPÍTULO 3

$$Ec. (3.1) \quad \text{Diferencia de camino entre rayos A y D} \approx n\lambda = GE + EH$$

$$Ec. (3.2) \quad GE = EH = d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

$$Ec. (3.3) \quad n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad \text{“Ley de Bragg”}$$



$$Ec. (3.4) \quad \delta = \frac{\Delta m \cdot PM_{Oxid}}{100 \cdot P_{atO} \cdot (1 + \Delta m)}$$

$$Ec. (3.5) \quad n + m = 1$$

$$Ec. (3.6) \quad n = \frac{[2 \cdot (3 \pm \delta)]_O - [3 \cdot x]_{La} - [2 \cdot (1 - x)]_{Sr} - 4}{7}$$

$$Ec. (3.7) \quad \sigma_T = \sigma_i + \sigma_e = \sigma_i + (\sigma_p + \sigma_n) = \sigma_i + [\sigma_p \cdot (\rho O_2)^{1/n} + \sigma_n \cdot (\rho O_2)^{-1/n}]$$

$$Ec. (3.8) \quad Z = V(t)/I(t)$$

$$Ec. (3.9) \quad Z = Z' - iZ''$$

$$Ec. (3.10) \quad Z' = |Z| \cdot \cos\theta$$

$$Ec. (3.11) \quad Z'' = |Z| \cdot \sin\theta$$

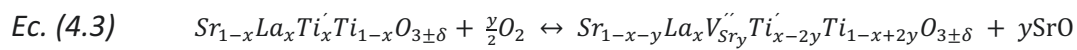
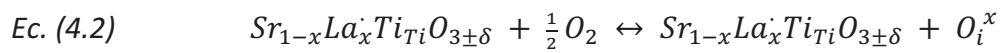
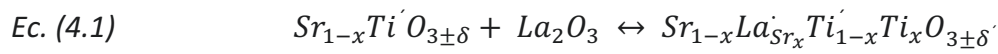
$$Ec. (3.12) \quad f_{max} = 1/(2\pi RC)$$

$$Ec. (3.13) \quad R_s = R_{electrolito} + R_{ánodo} + R_{cátodo}$$

$$Ec. (3.14) \quad \sigma = L/(S \cdot R)$$

$$Ec. (3.15) \quad \sigma = \sigma_0 / T \cdot e^{-E_a / K_B \cdot T}$$

## CAPÍTULO 4



## APÉNDICE I

$$Ec. (A.1) \quad f_{oh} = r_B / r_O$$

$$Ec. (A.2) \quad t = \frac{\sqrt{2} \cdot (r_A + r_O)}{2 \cdot (r_B + r_O)}$$

## **ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS**





<b>a</b>	Parámetro cristalográfico. Arista del paralelepípedo que describe la celda unidad
<b>a<sub>p</sub></b>	Parámetro cristalográfico. Arista que describe el cubo de la estructura perovskita
<b>A</b>	Factor preexponencial Amperio(s)
<b>Å</b>	Angstrom
<b>Aprox.</b>	Aproximadamente
<b>atm</b>	Atmósferas
<b>a.u</b>	Unidades arbitrarias (del inglés "Arbitrary Unit")
<b>b</b>	Parámetro cristalográfico. Arista del paralelepípedo que describe la celda unidad
<b>bcc</b>	Celda cúbica centrada en el cuerpo
<b>c</b>	Parámetro cristalográfico. Arista del paralelepípedo que describe la celda unidad
<b>C</b>	Capacidad
<b>°C</b>	Grado centígrado
<b>C<sub>c</sub></b>	Aberración cromática
<b>ccp</b>	Empaquetamiento cúbico compacto
<b>cm</b>	Centímetro
<b>C<sub>s</sub></b>	Aberración esférica
<b>d<sub>hkl</sub></b>	Distancia interplanar entre planos de difracción
<b>e<sup>-</sup></b>	Electrón
<b>E°</b>	Potencial reversible (también conocido como Potencial de Gibbs)
<b>E<sub>a</sub></b>	Energía de activación
<b>E<sub>apl</sub></b>	Potencial aplicado
<b>Ec.</b>	Ecuación
<b>E<sub>La-O</sub></b>	Energía del enlace iónico entre el lantano y el oxígeno

<b>E<sub>Sr-O</sub></b>	Energía del enlace iónico entre el estroncio y el oxígeno
<b>Et al.</b>	Y otros
<b>etc.</b>	Etcétera
<b>eV</b>	Electrón voltio
<b>3d<sup>0</sup></b>	Orbital en el nivel 3 de tipo “d” vacío
<b>F</b>	Constante de Faraday
	Faradais
<b>fcc</b>	Celda cúbica centrada en las caras
<b>Fig.</b>	Figura
<b>f<sub>max</sub></b>	Frecuencia máxima
<b>f<sub>Oh</sub></b>	Factor octaédrico
<b>h</b>	Hora(s)
<b>hkl</b>	Planos cristalográficos
<b>Hz</b>	Hercio(s)
<b>I</b>	Intensidad de corriente producida por la celda
<b>j</b>	Densidad de corriente producida
<b>j<sub>F</sub></b>	Densidad de corriente dada por la Ley de Faraday
<b>K<sub>B</sub></b>	Constante de Boltzmann
<b>K<sub>α1</sub></b>	Tipo de radiación emitida para análisis XRD
<b>kg</b>	Kilogramo
<b>K<sub>T</sub></b>	Constante de equilibrio
<b>kV</b>	Kilovoltios
<b>kW<sub>e</sub></b>	Kilovatios generados por el sistema eléctrico
<b>kW<sub>th</sub></b>	Kilovatios generados por el equipo; se considera también la contribución del sistema de cogeneración
<b>L</b>	Espesor del disco
<b>mA</b>	miliamperios
<b>mg</b>	Miligramo

<b>Min.</b>	Minuto(s)
<b>mL</b>	Mililitro(s)
<b>mm</b>	Milímetro(s)
<b>MPx</b>	Megapíxeles
<b>mV</b>	Milivoltio(s)
<b>mW</b>	Milivatio(s)
<b>MW</b>	Megavatio(s)
<b>n</b>	Número entero llamado “Orden de difracción”
<b>n ó m</b>	Número de electrones
<b>nm</b>	Nanómetro(s)
<b>n<sub>1</sub></b>	Cantidad estequiométrica de cationes $Ti^{3+}$
<b>n<sub>2</sub></b>	Cantidad estequiométrica de cationes $Ti^{4+}$
<b>Oh</b>	Hueco octaédrico
<b>P</b>	Potencia generada por la celda
	Sistema cristalino Primitivo
<b>P<sub>at O</sub></b>	Peso atómico del oxígeno
<b>P<sub>max</sub></b>	Potencia máxima
<b>PM<sub>oxid</sub></b>	Peso molecular de la especie oxidada
<b>ppm</b>	Parte por millón
<b>r<sub>+</sub></b>	Radio del catión
<b>r<sub>A</sub></b>	Radio iónico del átomo A
<b>r<sub>B</sub></b>	Radio iónico del átomo B
<b>r<sub>O</sub></b>	Radio iónico del oxígeno
<b>r<sub>Ti<sup>3+</sup></sub></b>	Radio iónico del catión Ti(III)
<b>r<sub>Ti<sup>4+</sup></sub></b>	Radio iónico del catión Ti(IV)
<b>R</b>	Constante universal de los gases
	Resistencia
<b>R<sub>a</sub></b>	Resistencia del ánodo



<b><math>R_b</math></b>	Resistencia en el interior de grano
<b><math>R_c</math></b>	Resistencia del cátodo
<b><math>R_{gb}</math></b>	Resistencia en el límite de grano
<b><math>R_{elec}</math></b>	Resistencia del electrodo
<b><math>R_{electrolito}</math></b>	Resistencia del electrolito
<b><math>R_i</math></b>	Resistencia correspondiente al circuito equivalente i
<b><math>R_p</math></b>	Resistencia de polarización
<b><math>R_s</math></b>	Resistencia en serie
<b>Rédox</b>	Reducción-Oxidación
<b>rpm</b>	Revoluciones por minuto
<b>s</b>	Segundo(s)
<b>S</b>	Superficie del disco
<b>(s) ó s</b>	Sólido
<b>t</b>	Tiempo
	Factor de tolerancia de Goldschmidt
<b>T</b>	Temperatura
<b><math>T_{i.o.}</math></b>	Temperatura a la que se inicia el proceso de oxidación
<b><math>T_{f.i.}</math></b>	Inicio de la etapa de enfriamiento
<b>T T</b>	Tratamiento térmico
<b>(v)</b>	Vapor
<b><math>v_F</math></b>	Velocidad de flujo molar del combustible
<b>V</b>	Potencial/Voltaje real de la celda
	Voltio
	Parámetro cristalográfico. Volumen de la celda unidad
<b><math>V_{ideal}</math></b>	Potencial/voltaje teórico máximo de la celda
<b><math>V_{ocv}</math></b>	Potencial termodinámico (también conocido como potencial de circuito abierto)
<b>W</b>	Vatios

<b>Z</b>	Número atómico
	Impedancia total de un sistema
<b>Z'</b>	Componente real de la impedancia
<b>Z''</b>	Componente imaginaria de la impedancia
<b> Z </b>	Módulo de la impedancia total
<b>1<sup>a</sup></b>	Primera
<b>2<sup>a</sup></b>	Segunda
<b>°</b>	Grado(s)
<b>↑</b>	Vapor
<b>%</b>	Porcentaje
<b>&gt;</b>	Mayor que
<b>≥</b>	Mayor o igual que
<b>&lt;</b>	Menor que
<b>≤</b>	Menor o igual que
<b>≈</b>	Próximo a
<b>=</b>	Igual a



**SÍMBOLOS  
GRIEGOS**





$\alpha$	Fracción del combustible
	Parámetro cristalográfico. Ángulo entre las aristas b y c del paralelepípedo que describe la celda unidad
$\beta$	Parámetro cristalográfico. Ángulo entre las aristas a y c del paralelepípedo que describe la celda unidad
$\gamma$	Parámetro cristalográfico. Ángulo entre las aristas a y b del paralelepípedo que describe la celda unidad
$\delta$	Cantidad de oxígeno estequiométrico
$\Delta G$	Energía libre de Gibbs
$\Delta G^\circ$	Energía libre de Gibbs estándar
$\Delta H$	Entalpía
$\Delta H^\circ$	Entalpía estándar
$\Delta m$	Variación de masa
$\Delta R_p$	Variación en la resistencia de polarización
$\Delta S$	Entropía
$\Delta S^\circ$	Entropía estándar
$\epsilon$	Eficiencia total
$\epsilon_c$	Eficiencia calorífica
$\epsilon_F$	Eficiencia faradaica
$\epsilon_T$	Eficiencia termodinámica
$\epsilon_v$	Eficiencia voltaica
$\theta$	Ángulo(s)
$\lambda$	Longitud de onda
$\mu m$	Micrómetro(s)
$p_{H_2}''$	Presión parcial de hidrógeno en el ánodo
$p_{H_2O}''$	Presión parcial de agua en el ánodo
$p_{O_2}$	Presión parcial de oxígeno
$p_{O_2}'$	Presión parcial de oxígeno en el cátodo

$pO_2''$	Presión parcial de oxígeno en el ánodo
$\sigma$	Conductividad
	Desviación estándar
$\sigma_{\text{bulk}}$	Conductividad del interior de grano
$\sigma_e$	Conductividad electrónica
$\sigma_{\text{gb}}$	Conductividad del límite de grano
$\sigma_i$	Conductividad iónica
$\sigma_n$	Conductividad tipo n
$\sigma_o$	Factor pre-exponencial de la conductividad
$\sigma_p$	Conductividad tipo p
$\sigma_T$	Conductividad total
$\chi^2$	Chi-square. Bondad en el ajuste de los parámetros cristalográficos mediante XRD

## **ELEMENTOS Y COMPUESTOS**





<b>Ag</b>	Plata
<b>Al</b>	Aluminio
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Óxido de aluminio (también conocido como alúmina)
<b>Ar</b>	Argón
<b>Au</b>	Oro
<b>Ba</b>	Bario
<b>BaTiO<sub>3</sub></b>	Titanato de Bario
<b>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Trióxido de dibismuto
<b>C</b>	Carbón
<b>Ca</b>	Calcio
<b>CaTiO<sub>3</sub></b>	Titanato de Calcio
<b>Ce</b>	Cerio
<b>CeO<sub>2</sub></b>	Dióxido de cerio (también conocida como Ceria)
<b>CGO</b>	Ceria sustituida con Gadolinio
<b>CH<sub>4</sub></b>	Metano
<b>CH<sub>3</sub>OH</b>	Metanol
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	Etano
<b>C<sub>4</sub>H<sub>10</sub></b>	Butano
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</b>	Etanol
<b>Co</b>	Cobalto
<b>CO</b>	Monóxido de carbono
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dióxido de carbono
<b>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>	Carbonato
<b>Cr</b>	Cromo
<b>Cs</b>	Cesio
<b>Cu</b>	Cobre
<b>CuO</b>	Monóxido de cobre (también conocido como Óxido cúprico)
<b>Eu</b>	Europio

<b>F</b>	Fluor
<b>Fe</b>	Hierro
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	Tetraóxido de trihierro
<b>Ga</b>	Galio
<b>Gd</b>	Gadolinio
<b>H<sup>+</sup></b>	Protón
<b>H<sub>2</sub></b>	Hidrógeno
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Agua
<b>H<sub>2</sub>O(v)</b>	Vapor de agua
<b>[H<sub>2</sub>O(v)]</b>	Concentración de vapor de agua
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	Ácido fosfórico
<b>H<sub>2</sub>S</b>	Sulfuro de hidrógeno (también conocido como Ácido sulfhídrico)
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Ácido sulfúrico
<b>In</b>	Indio
<b>K</b>	Potasio
<b>KOH</b>	Hidróxido de potasio (también conocido como potasa caústica)
<b>La</b>	Lantano
<b>[La]</b>	Concentración de Lantano
<b>LaCrO<sub>3</sub></b>	Cromita de lantano
<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Óxido de lantano
<b>La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	Titanato de lantano
<b>(La,Sr)MnO<sub>3</sub></b>	Manganitas de lantano y estroncio
<b>(La,Sm,Ba-Sr)(Co,Fe)O<sub>3±δ</sub></b>	Cobalto ferritas de lantano,samario,bario-estroncio
<b>Li</b>	Litio
<b>LiAlO<sub>2</sub></b>	Aluminato de litio (también conocido como óxido de litio y aluminio)

<b>Ln</b>	Lantánido
<b>LSM</b>	$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_{3\pm\delta}$
<b>Mg</b>	Magnesio
<b>Mn</b>	Manganeso
<b>Mo</b>	Molibdeno
<b>N<sub>2</sub></b>	Nitrógeno
<b>Nb</b>	Niobio
<b>Nd</b>	Neodimio
<b>Nafion<sup>TM</sup></b>	Copolímeros basados en el monómero tetrafluoroetileno tratado por sulfonación
<b>NaOH</b>	Hidróxido sódico (también conocido como sosa cáustica)
<b>Ni</b>	Níquel
<b>NiO</b>	Monóxido de níquel
<b>O<sup>2-</sup></b>	Anión óxido
<b>O<sub>2</sub></b>	Oxígeno
<b>OH<sup>-</sup></b>	Anión hidróxido
<b>Pd</b>	Paladio
<b>Pr</b>	Praseodimio
<b>Pt</b>	Platino
<b>Rh</b>	Rodio
<b>Ru</b>	Rutenio
<b>Sc</b>	Escandio
<b>SDC</b>	Ceria sustituida con Samario
<b>SiC</b>	Carburo de silicio
<b>SiO<sub>2</sub></b>	Dióxido de silicio
<b>SLT</b>	$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$ ó $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$ (x=0; 0,10; 0,220; 0,33 ó 0,40)
<b>Sm</b>	Samario
<b>Sr</b>	Estroncio



<b>SrCO<sub>3</sub></b>	Carbonato de estroncio
<b>SrO</b>	Óxido de estroncio
<b>SrTiO<sub>3</sub></b>	Titanato de Estroncio
<b>Ta</b>	Talio
<b>Ti</b>	Titania
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Dióxido de titanio
<b>V</b>	Vanadio
<b>W<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Trióxido de wolframio
<b>Y</b>	Ytrio
<b>Yb</b>	Iterbio
<b>YSZ</b>	Zr <sub>0,92</sub> Y <sub>0,08</sub> O <sub>1,96</sub>
<b>Zn</b>	Zinc
<b>Zr</b>	Circonio
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	Dióxido de zirconio (también conocido como zirconia)

**SIGLAS**



	<b>Inglés</b>	<b>Castellano</b>
<b>AFC</b>	<b>Alkaline Fuel Cell</b>	Pila de combustible alcalina
<b>APU</b>	<b>Auxiliary Power Unit</b>	Unidad auxiliar de potencia
<b>BSE</b>	<b>Back-Scattered Electrons</b>	Electrones retrodispersados
<b>CE</b>	<b>Counter Electrode</b>	Contraelectrodo
<b>CHP</b>	<b>Combined Heat and Power</b>	Producción combinada de calor y electricidad
<b>CIS</b>	<b>Complex Impedance Spectroscopy</b>	Espectroscopía de impedancia compleja
<b>CPE</b>	<b>Constant Phase Element</b>	Elemento constante de fase Q
<b>CPE<sub>i</sub></b>	<b>Constant Phase Element</b>	Elemento constante de fase Q del circuito equivalente i
<b>DBFC</b>	<b>Direct Borohydride Fuel Cell</b>	Pila de combustible de uso directo de borohidruro
<b>DEFC</b>	<b>Direct Ethanol Fuel Cell</b>	Pila de combustible de uso directo de etanol
<b>DFAFC</b>	<b>Direct Formic Acid Fuel Cell</b>	Pila de combustible de uso directo de ácido fórmico
<b>DMFC</b>	<b>Direct Methane Fuel Cell</b>	Pila de combustible de uso directo con metanol
<b>DSC</b>	<b>Differential Scanning Calorimetry</b>	Calorimetrías diferenciales de barrido
<b>EDS</b>	<b>Energy Dispersive Spectroscopy</b>	Espectroscopía de energía dispersiva
<b>EM</b>	<b>Electron Microscopy</b>	Microscopía electrónica
<b>EMF</b>	<b>Electromotive Force</b>	Fuerza electromotriz
<b>EU</b>	<b>European Union</b>	Unión Europea
<b>FTIR</b>	<b>Fourier Transform Infrared</b>	Espectroscopía infrarroja de transformada



	Spectroscopy	de Fourier
<b>FRA</b>	<b>F</b> requency <b>R</b> esponse <b>A</b> nalys <b>e</b> r	Analizador de frecuencias
<b>GCE</b>	Ver “CHP”	Generación combinada eléctrica y calor
<b>GEE</b>	—	<b>G</b> eneración <b>E</b> léctrica <b>E</b> stacionaria
<b>GEP</b>	—	<b>G</b> eneración <b>E</b> léctrica <b>P</b> ortátil
<b>HRTEM</b>	<b>H</b> igh- <b>R</b> esolution <b>T</b> ransmission <b>E</b> lectron <b>M</b> icroscopy	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
<b>IC</b>	—	Índice de <b>C</b> oordinación
<b>ICDD</b>	<b>I</b> nternational <b>C</b> entre for <b>D</b> iffraction <b>D</b> ata	—
<b>I+D+I</b>		Innovación, Desarrollo e Investigación
<b>IT-SOFC</b>	<b>I</b> ntermediate <b>T</b> emperature <b>S</b> olid <b>O</b> xide <b>F</b> uel <b>C</b> ell	Pilas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia
<b>MCFC</b>	<b>M</b> olten <b>C</b> arbonate <b>F</b> uel <b>C</b> ell	Pila de combustible de carbonato fundido
<b>MFC</b>	<b>M</b> icrobial <b>F</b> uel <b>C</b> ells	Pilas de combustible biológicas
<b>MIEC</b>	<b>M</b> ixed <b>I</b> onic and <b>E</b> lectronic <b>C</b> onducting	Conductor mixto electrónico e iónico
<b>OCV</b>	<b>O</b> pen <b>C</b> ircuit <b>V</b> oltage	Potencial de circuito abierto
<b>PAFC</b>	<b>P</b> hosphoric <b>A</b> cid <b>F</b> uel <b>C</b> ell	Pila de combustible de ácido fosfórico
<b>PCFC</b>	<b>P</b> rotonic <b>C</b> eramic <b>F</b> uel <b>C</b> ell	Pila de combustible cerámicas protónicas
<b>PEMFC</b>	<b>P</b> roton <b>E</b> xchange <b>M</b> embrane <b>F</b> uel <b>C</b> ell	Pila de combustible de membrana polimérica
<b>RE</b>	<b>R</b> eference <b>E</b> lectrode	Electrodo de referencia
<b>RFC</b>	<b>R</b> egenerative <b>F</b> uel <b>C</b> ell	Pila de combustible regenerativa
<b>RT</b>	<b>R</b> oom <b>T</b> emperature	Temperatura ambiente
<b>SAED</b>	<b>S</b> electe <b>d</b> <b>A</b> rea <b>E</b> lectron <b>D</b> iffraction	—
<b>SE</b>	<b>S</b> econdary <b>E</b> lectrons	Electrones secundarios

<b>SEM</b>	<b>Scanning Electron Microscopy</b>	Microscopía electrónica de barrido
<b>SOFC</b>	<b>Solid Oxide Fuel Cell</b>	Pila de combustible de óxido sólido
<b>SSOFC</b>	<b>Symmetrical Solid Oxide Fuel Cell</b>	Pila de combustible de óxido sólido simétrica
<b>STA</b>	<b>Simultaneous Thermal Analysis</b>	Análisis térmicos simultáneos
<b>TCD</b>	<b>Thermal Conductivity Detector</b>	Detector de conductividad térmico (también se conoce como Catarómetro)
<b>TEM</b>	<b>Transmission Electron Microscopy</b>	Microscopía electrónica de transmisión
<b>TGA</b>	<b>Thermogravimetric Analysis</b>	Análisis termogravimétricos
<b>TPB</b>	<b>Triple Phase Boundary</b>	Frontera triple
<b>TPD</b>	<b>Temperature Programmed Desorption</b>	Desorción a temperatura controlada
<b>TPO</b>	<b>Temperature Programmed Oxidation</b>	Programas de oxidación a temperatura controlada
<b>TPR</b>	<b>Temperature Programmed Reduction</b>	Programas de reducción a temperatura controlada
<b>UHR</b>	<b>Ultra High Resolution</b>	Ultra alta resolución
<b>WE</b>	<b>Working Electrode</b>	Electrodo de trabajo
<b>XANES</b>	<b>X-ray Absorption Near Edge Structure</b>	—
<b>XPS</b>	<b>X-ray Photoelectron Spectroscopy</b>	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
<b>XRD</b>	<b>X-Ray Diffraction</b>	Difracción de rayos X
<b>XRF</b>	<b>X-Ray Fluorescence</b>	Fluorescencia de rayos X



**ANEXO**





**Anexo. Parámetros cristalográficos de los titanatos investigados.**

Familia  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0; 0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ )

**Tabla A1.** Parámetros cristalográficos del  $\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$ .

No.	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
1	22,7928	1	0	0	3,89835	3,96
2	32,4365	1	1	0	2,75799	100
3	39,9954	1	1	1	2,25245	23,97
4	46,5115	2	0	0	1,95093	36,74
5	52,3857	2	1	0	1,74515	2,13
6	57,8224	2	1	1	1,59333	28,45
7	67,859	2	2	0	1,38004	14,3
8	72,5995	3	0	0	1,30116	0,7
9	77,2201	3	1	0	1,23442	9,35
10	81,7516	3	1	1	1,17707	2,53
11	86,2357	2	2	2	1,12699	3,61

**Tabla A2.** Parámetros cristalográficos del  $\text{Sr}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .

No.	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
1	22,7736	1	0	0	3,90161	4,86
2	32,4093	1	1	0	2,76024	100
3	39,9637	1	1	1	2,25417	20,65
4	46,4762	2	0	0	1,95233	28,59
5	52,3451	2	1	0	1,74641	2,53
6	57,7826	2	1	1	1,59433	28,53
7	67,8136	2	2	0	1,38085	14,68
8	72,547	3	0	0	1,30197	1,25
9	77,1693	3	1	0	1,23511	9,1
10	81,6982	3	1	1	1,1777	3,15
11	86,1747	2	2	2	1,12763	4,35

**Tabla A3.** Parámetros cristalográficos del  $\text{Sr}_{0,80}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .

No.	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
1	22,7796	1	0	0	3,90059	4,67
2	32,4097	1	1	0	2,76021	100
3	39,9564	1	1	1	2,25456	22,19
4	46,473	2	0	0	1,95246	26,84
5	52,3356	2	1	0	1,7467	2,35
6	57,7623	2	1	1	1,59484	26,4
7	67,7804	2	2	0	1,38145	13,52
8	72,5194	3	0	0	1,3024	1,03
9	77,1374	3	1	0	1,23554	7,18
10	81,6631	3	1	1	1,17812	2,21
11	86,1186	2	2	2	1,12822	3,5

**Tabla A4.** Parámetros cristalográficos del  $\text{Sr}_{0,67}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .

No.	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
1	22,7556	1	0	0	3,90465	4,96
2	32,3845	1	1	0	2,7623	100
3	39,9318	1	1	1	2,25589	21,45
4	46,4411	2	0	0	1,95373	33,89
5	52,3044	2	1	0	1,74767	2,69
6	57,7336	2	1	1	1,59556	28,04
7	67,7518	2	2	0	1,38196	14,57
8	72,4837	3	0	0	1,30295	1,34
9	77,096	3	1	0	1,2361	8,96
10	81,6235	3	1	1	1,17859	3,11
11	86,0896	2	2	2	1,12853	3,72



**Tabla A5.** Parámetros cristalográficos del  $\text{Sr}_{0,60}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .

No.	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
1	22,743	1	0	0	3,90679	3,82
2	32,3692	1	1	0	2,76358	100
3	39,9207	1	1	1	2,2565	20,13
4	46,44	2	0	0	1,95377	28,2
5	52,2988	2	1	0	1,74785	2,99
6	57,7398	2	1	1	1,59541	24,96
7	67,7716	2	2	0	1,38161	14,15
8	72,4972	3	0	0	1,30274	1,51
9	77,1156	3	1	0	1,23583	8,91
10	81,6511	3	1	1	1,17826	3,34
11	86,1229	2	2	2	1,12818	3,85

Familia  $\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$  ( $x=0,10; 0,20; 0,33$  y  $0,40$ )

**Tabla A6.** Parámetros cristalográficos del  $\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .

No.	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
1	22,7737	1	0	0	3,90158	3,87
2	32,4273	1	1	0	2,75876	100
3	39,9939	1	1	1	2,25253	22,66
4	46,5183	2	0	0	1,95067	38,2
5	52,3957	2	1	0	1,74484	2,68
6	57,8429	2	1	1	1,59281	34,88
7	67,8942	2	2	0	1,37941	20,33
8	72,6395	3	0	0	1,30054	1,37
9	77,2668	3	1	0	1,23379	12,78
10	81,8106	3	1	1	1,17637	4,19
11	86,3015	2	2	2	1,1263	5,5



**Tabla A7.** Parámetros cristalográficos del  $\text{Sr}_{0,70}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .

No.	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
1	22,8037	1	0	0	3,89652	4,17
2	32,4636	1	1	0	2,75575	100
3	40,0402	1	1	1	2,25004	27,92
4	46,5704	2	0	0	1,9486	45,51
5	52,4583	2	1	0	1,74291	3,22
6	57,9101	2	1	1	1,59112	37,78
7	67,9732	2	2	0	1,378	20,72
8	72,7307	3	0	0	1,29914	1,57
9	77,3638	3	1	0	1,23249	15,37
10	81,9109	3	1	1	1,17518	4,93
11	86,4085	2	2	2	1,12518	7,3

**Tabla A8.** Parámetros cristalográficos del  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{0,33}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .

No.	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
1	22,8306	1	0	0	3,89198	4,8
2	32,5075	1	1	0	2,75213	100
3	40,0957	1	1	1	2,24705	21,26
4	46,6395	2	0	0	1,94588	39,44
5	52,5326	2	1	0	1,74061	2,69
6	57,9947	2	1	1	1,589	36,71
7	68,0764	2	2	0	1,37616	19,42
8	72,841	3	0	0	1,29744	1,63
9	77,4927	3	1	0	1,23076	11,24
10	82,0522	3	1	1	1,17352	3,72
11	86,5513	2	2	2	1,12369	4,64

**Tabla A9.** Parámetros cristalográficos del  $\text{Sr}_{0,40}\text{La}_{0,40}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ .

No.	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
1	22,8469	1	0	0	3,88926	4,6
2	32,5303	1	1	0	2,75025	100
3	40,1224	1	1	1	2,24562	20,82
4	46,6718	2	0	0	1,94461	37,17
5	52,5736	2	1	0	1,73935	2,51
6	58,0377	2	1	1	1,58793	34,52
7	68,13	2	2	0	1,37521	15,33
8	72,8992	3	0	0	1,29655	1,49
9	77,5552	3	1	0	1,22992	12,04
10	82,1215	3	1	1	1,1727	2,91
11	86,6245	2	2	2	1,12293	5,06



## APÉNDICE

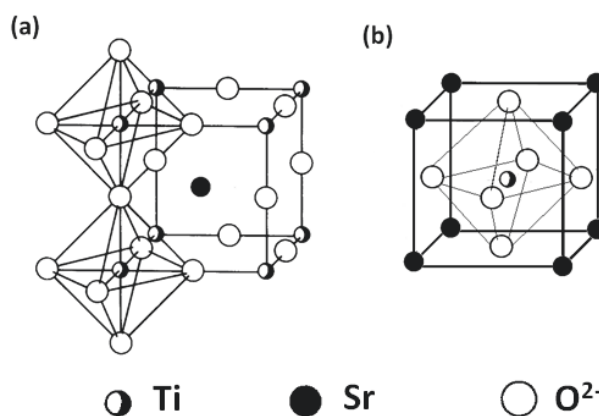




## Apéndice. Estructura perovskita, $ABO_3$ <sup>[141,145, 216]</sup>.

Este tipo de estructura puede describirse de varias formas. La más utilizada considera una celda unidad cúbica en la que cationes  $B^{m+}$  se localizan en los vértices (coordenadas (0,0,0)), el de mayor tamaño ( $A^{n+}$ ) ocupa el centro del cubo ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ) y los aniones  $O^{2-}$  se ordenan en la mitad de las aristas que componen el poliedro ( $\frac{1}{2}, 0, 0$ ;  $0, \frac{1}{2}, 0$ ;  $0, 0, \frac{1}{2}$ ). La configuración tridimensional que se adquiere es una red de estructuras  $BO_6$  compartiendo los vértices y el catión A ocupando los huecos entre esos octaedros (Fig. A1 (a)).

Otra vista alternativa, menos usual, es la formada por un cubo (descrito por cationes  $A^{n+}$  en cada vértice) centrado en el cuerpo por el ión  $B^{m+}$  y en las caras por aniones  $O^{2-}$  (Fig. A1 (b)). El ordenamiento tridimensional responde a un empaquetamiento ccp de iones  $Sr^{2+}$  y  $O^{2-}$  con  $\frac{1}{4}$  de los huecos Oh (los formados únicamente por oxígenos) ocupados por Ti.



**Fig. A1.** Estructura perovskita cúbica. Imagen sacada de <sup>[217]</sup> y ampliada.

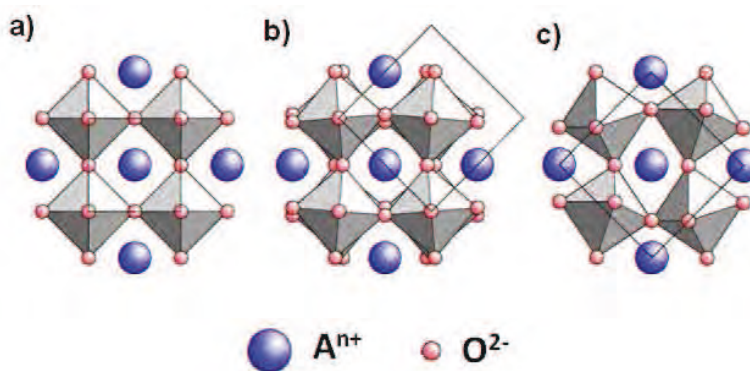
Habitualmente, los parámetros aceptados como criterios para estimar si la estructura, de una determinada composición con fórmula  $ABO_3$ , es del tipo perovskita son: el factor octaedro ( $r_B/r_O$ ) y el factor de tolerancia de Goldschmidt ( $t$ ).

Factor octaedro	$f_{oh} = r_B / r_O$	Ec. (A.1)
-----------------	----------------------	-----------

Factor de Goldschmidt	$t = \frac{\sqrt{2} * (r_A + r_O)}{2 * (r_B + r_O)}$	Ec. (A.2)
-----------------------	------------------------------------------------------	-----------

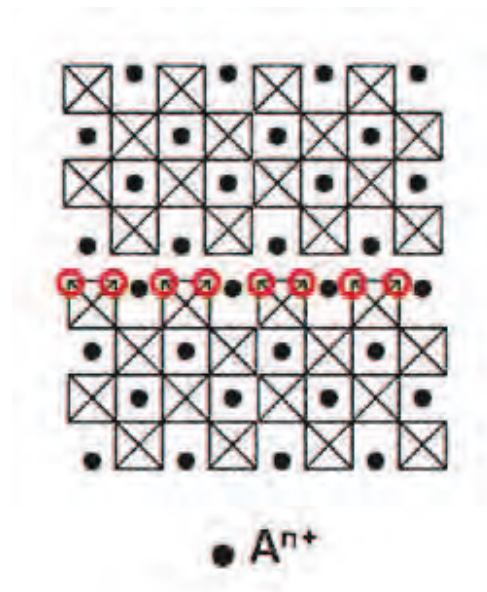
Para una posible disposición octaédrica, la relación entre el catión y el oxígeno ha de estar comprendida entre los valores superiores o iguales a 0,414. En el caso del factor  $t$ , esta clase de estructura se considera cúbica si su magnitud se sitúa entre  $0,9 \leq t \leq 1,0$ .

Existe cierta flexibilidad en el parámetro de Goldschmidt para magnitudes entre 0,75 y 0,90, pero presentan ciertas distorsiones (respecto al arquetipo cúbico  $\text{SrTiO}_3$ ) a tetragonal ( $\text{BaTiO}_3$ ), romboédrico ( $\text{LaAlO}_3$ ) u ortorrómbico ( $\text{GdFeO}_3$ ). Estas diferencias estructurales son ocasionadas por las inclinaciones, más o menos pronunciadas (*Fig. A2*), en los octaedros para optimizar el enlace A-O; debido al pequeño tamaño del catión  $A^{n+}$ .



**Fig. A2.** Estructura perovskita. a) Cúbica (Pm-3m). b) Tetragonal (I4/mcm). C) Ortorrómbica (Pnma). Imagen sacada de <sup>[218]</sup>.

En algunas perovskitas cerámicas, como ocurre en la familia  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3\pm\delta}$ , se detectan mediante HRTEM defectos cristalográficos que se relacionan con un exceso de oxígeno en la red (marcados en círculos rojos en la *Fig. A3*). La estructura que representa esta disposición se esquematiza en la siguiente figura.



**Fig. A3.** Esquema del modelo estructural de la perovskita con defectos ricos en oxígeno. Imagen adaptada de <sup>[219]</sup>.

Cuando la concentración de este oxígeno intersticial es elevada, se pueden apreciar estructuras laminares intercaladas entre bloques de perovskitas como sucede en los titanatos  $A_nB_nO_{3n+2}$  <sup>[167]</sup>.



